



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE



ÉCOLE
CENTRALE LYON

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie électrique et de génie informatique

UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de l'École Centrale de Lyon

École Doctorale : n° 34, École Doctorale Matériaux de Lyon

Croissance, report, soulèvement (epitaxial
lift-off) et fabrication de cellules solaires
InGaAs permettant le recyclage du
substrat d'InP pour le photovoltaïque
concentré (CPV)

Thèse de doctorat
Spécialité: Génie Électrique

François CHANCEREL

Soutenue publiquement le 15/11/2018

Sherbrooke (Québec) Canada

Dépôt final: Janvier 2019

MEMBRES DU JURY

Vincent AIMEZ

Directeur

Michel GENDRY

Directeur

Simon FAFARD

Codirecteur

Richard ARÈS

Évaluateur

Chantal FONTAINE

Évaluatrice

Stéphane COLLIN

Évaluateur

Remerciements

Bien évidemment, ce travail de thèse n'aurait pas pu être réalisé sans l'apport de nombreuses personnes que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces 3 années. Je voudrais donc les remercier chaleureusement pour leur aide, leurs conseils et les bons moments passés ensemble.

Tout d'abord je voudrais, bien sûr, exprimer ma profonde gratitude et toute mon amitié pour mes directeurs de thèse. En premier lieu, je remercie Michel GENDRY qui aura bien voulu m'accompagner et relire tous les documents que j'ai pu réaliser durant ces trois années. Sa rigueur, ses conseils avisés, sa bonne humeur et son talent footballistique auront été de précieux alliés, indispensables à la bonne marche de ce travail. Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Vincent AIMEZ pour sa confiance et le temps qu'il a réussi à m'accorder. Les différentes discussions que l'on aura pu avoir m'ont toujours apporté et ouverts de nouvelles perspectives. De plus, un optimiste aussi tenace ne peut être qu'encourageant pour toute personne le côtoyant. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Simon FAFARD pour les différentes rencontres qu'il aura réussi à placer dans son agenda surchargé. Sa bonne humeur et ses remarques toujours précises et clairvoyantes auront été un moteur permanent pour améliorer mon travail.

Je souhaiterais également remercier les membres du jury et notamment Chantal FONTAINE et Richard ARÈS d'avoir accepté la charge de rapporteur au sein du jury de thèse. Merci pour le temps passé sur le manuscrit et la pertinence des questions posées pendant la soutenance. Je remercie également Stéphane COLLIN d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et d'avoir amené de nombreuses remarques pertinentes pendant la soutenance.

La variété de ce travail et sa forte composante expérimentale nécessitaient l'apport permanent d'un deuxième cercle d'encadrants tout aussi vital et important que le premier. Je pense tout d'abord à Philippe REGRENY qui, le premier, m'aura permis de mettre un pied dans le monde de l'épitaxie. Merci d'avoir pris le temps de rester toutes ces longues journées à m'accompagner pour pouvoir réaliser les nombreux échantillons. Merci aussi pour les conseils et les idées pertinentes apportés tout au long du projet. Et enfin merci pour la bonne humeur et les discussions variées,

souvent teintées de voyages et de découvertes, que l'on aura pu avoir aux abords du C21 ou de la machine à café! Je ne me permettrai pas d'oublier Jean-Louis LECLERCQ dans ces remerciements, qui de son côté, m'aura permis de mettre le pied restant dans le monde de la micro-technologie sans faire de grands écarts. Son caractère entier, direct et franc, le tout rempli d'humour, permet des discussions et un apprentissage que je ne suis pas prêt d'oublier. Merci aussi pour les bons mots distillés lors d'une certaine conférence dans les environs d'Orléans, certaines phrases entendues à cette occasion devraient rester gravées un certain moment dans ma mémoire. En parlant de cette conférence je souhaiterais remercier chaleureusement Maxime DARNON. La première rencontre fut soldée par un fameux guet-apens qui s'est répété plusieurs fois au cours de ces trois ans. Les différentes discussions que l'on a pu avoir tout au long de ces soirées, et en dehors aussi, ont toujours été instructives et réjouissantes. Les conseils et discussions au cours des réunions hebdomadaires du groupe CPV micro-fabrication ont souvent été d'une grande aide pour la réalisation de ce projet et ont abouti à quelques idées qui mériteraient d'être explorées plus en profondeur. Ces réunions hebdomadaires ont aussi été l'occasion de nombreuses discussions avec Abdelatif JAOUAD qui a été d'une grande aide pour développer tous les procédés de fabrication des cellules solaires et pour la compréhension de plusieurs phénomènes observés. Sa rigueur et son attention portée à chaque détail ainsi que sa présence permanente auront été essentielles dans la réussite de projet. Merci encore Abdelatif. Je souhaiterais aussi remercier Maïté VOLATIER pour son aide tout aussi administrative que scientifique, merci aussi pour l'attention portée aux moindres détails dans les présentations et posters qui m'auront permis de les rendre plus clairs et plus précis. Enfin, merci pour l'organisation de différents événements et ta sympathie qui apportent beaucoup au groupe CPV.

Je souhaiterais remercier aussi l'ensemble du personnel de l'INL et du LN2-3it pour l'accueil qui m'a été réservé dans ces 2 laboratoires. J'ai ainsi eu l'occasion de côtoyer des personnes disponibles et réceptives aux problématiques auxquelles j'ai été confronté. En premier lieu je remercierais la direction de l'INL en la personne de Catherine BRU-CHEVALIER, ainsi que Christian SEASSAL, directeur adjoint pour le site de l'Ecole Centrale de Lyon. Je voudrais aussi remercier Michaël CANVA en tant que directeur du LN2 et Richard ARÈS en tant que directeur du 3IT. Merci aussi à Richard ARÈS d'avoir accepté la charge de rapporteur au sein du jury de thèse.

De nombreuses autres personnes m'ont aidé durant ces trois années. En espérant n'oublier personne commençons par la partie lyonnaise de ce travail. Je remercie les membres de l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures (INL), et en premier lieu ses responsables, Guillaume SAINT-GIRONS et Michel GENDRY puis Alexandre DANESE à partir de l'été 2017. Je voudrais aussi remercier ce dernier pour m'avoir

aidé dans la compréhension et la modélisation du comportement mécanique des différents empilements réalisés durant cette thèse, ainsi que pour ses anecdotes distillées lors des pauses café. Je souhaiterais remercier Geneviève GRENET pour m'avoir aidé dans la compréhension et l'analyse des spectres XPS obtenus en fin de thèse. Je remercie également Romain BACHELET et José PENUELAS pour les discussions intéressantes que l'on a pu avoir au détour d'un couloir ou d'un bâti d'épitaxie. Je souhaiterais aussi remercier Alain FAVE de l'équipe Photovoltaïque de l'INL pour m'avoir formé et m'avoir permis d'utiliser l'ECV pour les mesures de dopages ainsi que pour son invitation à la conférence ACEEES et les bons moments passés à Tenerife.

Ce travail n'aurait jamais pu être réalisé sans le travail quotidien du personnel de la plateforme Nanolyon, merci à tous. Je souhaiterais remercier plus particulièrement Jean-Baptiste GOURRE et Claude BOTELLA qui permettent au pôle Épitaxie de tourner tout au long de l'année, et pour le sauvetage de quelques échantillons mal embarqués ! Je souhaiterais remercier Radoslaw MAZURCZYK et Pierre CRÉMILLIEU pour les formations sur les différents équipements et leur présence quotidienne dans la zone Micro-technologie permettant ainsi de résoudre nombre de problèmes techniques. Merci aussi à Aziz BENAMROUCHE pour m'avoir formé à l'AFM et pour la réalisation de quelques-unes des images présentes dans ce manuscrit. Je voudrais remercier Solène BROTTET pour la réalisation des lames FIB pour les observations TEM. En parlant de TEM, je souhaiterais remercier Nicholas BLANCHARD de l'ILM pour les observations TEM des différents échantillons et les très belles images qui ont été réalisées.

Comme dans tout travail, et particulièrement dans le cadre d'une cotutelle, la part administrative est non-négligeable. Je souhaiterais donc remercier amicalement toute l'équipe administrative de l'INL, Bénédicte ANDRÉ, Martine VERDENELLI, Sylvie GONCALVES, Patricia DUFAUT et Emmanuelle FOLTZER pour toute l'aide qu'elles ont pu m'apporter ainsi que pour leur bonne humeur plus que communicative !

Voilà pour le côté français de ces remerciements. Laissons-nous porter de l'autre côté de l'atlantique pour une deuxième vague de personnes à remercier. Je souhaiterais donc apporter ma reconnaissance à l'équipe CPV du LN2 et plus particulièrement à l'équipe Micro-fabrication. Je voudrais notamment remercier Boussairi BOUZAZI de son aide pour la caractérisation des cellules et la compréhension des résultats obtenus. Je voudrais aussi remercier Arthur TURALA pour m'avoir formé à la fabrication de cellules solaires. Je remercie également Abderraouf BOUCHERIF pour les différentes discussions scientifiques que l'on a pu avoir ainsi que pour son cours sur les matériaux que j'ai eu la chance de suivre. Je passe aussi un grand merci amical à Clément COLLIN pour son aide sur les questions de collage et pour m'avoir

donner de nombreuses astuces sur les procédés de micro-fabrication qui forment une partie importante du bagage que j'emporte avec moi après cette thèse.

La plateforme 3it.Nano m'a permis de pouvoir réaliser toutes les étapes de micro-fabrication et de caractérisation nécessaires et ceci n'aurait pas été possible sans le dévouement du personnel de cette plateforme. Je souhaiterais donc remercier, Étienne GRONDIN pour sa responsabilité de l'équipement de collage et la bonne organisation générale du 3it.nano, Marie-Josée GOUR, pour la bonne tenue des équipements de gravure plasma et les conseils sur certaines étapes ainsi que pour son langage fleuri inimitable en salle blanche, Étienne PARADIS, pour son aide pour les observations MEB et AFM, Caroline ROY, pour les dépôts métalliques, Michael LACERTE pour d'autres dépôts métalliques, Pierre LANGLOIS pour les différentes formations et les explications exhaustives sur les équipements, et finalement René LABRECQUE, pour être toujours présent et indispensable au bon fonctionnement de la salle blanche.

La composante administrative était aussi présente dans ma vie québécoise et je voudrais donc remercier Martine PARENT, Chantal LAPOINTE et Mélanie LANCETTE pour l'aide au 3it. Je voudrais remercier Christelle HAUCHARD pour l'organisation des colloques et son aide pour les déplacements en conférence. Je voudrais aussi remercier le secrétariat de Génie pour les réponses rapides aux différentes questions que j'ai pu me poser.

Après tous ces remerciements plus ou moins officiels, je voudrais maintenant remercier toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces années de thèse et notamment les stagiaires, "maîtrisards", thésards et post-docs. Je pense ainsi à mes prédécesseurs dans l'équipe H&N, Nasser, Marie, Benjamin, Lucie, Rahma, Jeanne et Hélène qui m'ont accueilli avec beaucoup de bienveillance à l'INL, merci aussi pour les soirées jeux de société. Je voudrais faire une dédicace spéciale à ma complice de bureau, Louise, qui n'a pas voulu me lâcher du début à la fin de ces trois ans et qui m'a bien dépanné dans certaines phases critiques ! Merci aussi à Marco et Ali qui ont débarqués un (tout petit) peu plus tard que nous mais qui ont, chacun, apporté quelque chose à l'atmosphère du bureau. Je remercie aussi Mohamed, Dong, Mayeul, Mihai ainsi que les non-permanents des autres étages du bâtiment F7, Matthieu, Rachel, Jérémy, Jordan, Malik, Tom et Florian. Pour faire le passage transatlantique, je passerais par les autres doctorants en cotutelle que j'ai pu croiser aussi bien en France qu'au Canada. Je pense évidemment à Pierre qui a bien voulu passer un certain moment en ma compagnie que ce soit pour les activités scolaires ou bien extra-scolaires à Sherbrooke. Dans la même veine, je remercie Marina, Getenet et Quentin. Je remercie Joffrey, Salim et Cyril qui faisaient partie de la fine équipe de français répertoriée au 3it. Je souhaiterais aussi remercier les membres non-permanents de l'équipe Micro-fabrication qui m'ont filé un coup

de main, je pense notamment à Clément, Eli et Xavier. Et puis il y a l'équipe du mardi soir, même si cette tradition n'est pas restée, ce fut toujours un plaisir de se retrouver au refuge, je pense bien sûr à Mathieu et Maxime qui en étaient les vrais tenanciers.

Je voudrais enfin conclure ces remerciements en ayant une pensée pleine de reconnaissance pour ma famille et mes amis qui auront été des supports permanents pour que ces années passées soient les plus agréables possible. Et pour finir, merci à Ameni pour ses conseils, les relectures de certains de mes écrits et son soutien indéfectible du début à la fin de ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte, état de l'art et approche envisagée	5
1.1 Introduction	5
1.2 Le solaire photovoltaïque	6
1.2.1 L'énergie solaire	6
1.2.2 L'effet photovoltaïque	6
1.3 Contexte : le solaire photovoltaïque concentré	10
1.3.1 Le système	10
1.3.2 Fabrication de cellules solaires à base d'alliages III-V	11
1.3.3 Les cellules multi-jonctions et les combinaisons optimales de gaps	13
1.4 Fabrication de cellules multi-jonctions par association d'alliages issus des filières GaAs et InP	16
1.4.1 Association des sous-cellules	16
1.4.2 Techniques de réutilisation du substrat	16
1.5 Le procédé d'épitaxial lift off (ELO)	17
1.5.1 État de l'art du procédé ELO dans la filière GaAs	18
1.5.2 Le procédé ELO dans la filière InP	25
1.5.3 Intérêt des cellules en couches minces cristallines sous concen- tration	27
1.6 Objectifs du présent projet	28
2 Croissance de super-réseaux AlAs/InAlAs sur InP	31
2.1 Introduction	31
2.2 État de l'art sur la croissance de super-réseaux à base d'AlAs sur substrat d'InP	32
2.3 Relaxation des couches contraintes et calcul des épaisseurs critiques .	33
2.3.1 Modèles théoriques disponibles	34
2.3.2 Calcul des épaisseurs critiques	37

2.4	Méthodes expérimentales	39
2.4.1	Épitaxie par jets moléculaires	40
2.4.2	Mesure de la densité de défauts	42
2.5	Optimisation des paramètres de composition et des conditions de croissance du super-réseau	45
2.5.1	Épaisseur de la couche sacrificielle	46
2.5.2	Température de croissance	47
2.5.3	Incorporation d'InAs en surface des puits d'AlAs	48
2.6	Caractérisation des défauts structuraux par TEM	49
2.6.1	C2377, une couche simple d'AlAs relaxée	50
2.6.2	C2074, un super-réseau relaxé	53
2.6.3	C2375 et C2433 des super-réseaux sans défauts visibles	54
2.6.4	Bilan TEM	55
2.7	Comparaison des méthodes de caractérisation et discussion sur les types de défauts	56
2.8	Validation de la couche sacrificielle par la fabrication de cellules so- laires InGaAs	57
2.9	Conclusion sur la croissance des super-réseaux	59
3	Étude de la sous-gravure des super-réseaux AlAs/InAlAs	61
3.1	Introduction	61
3.2	État de l'art	62
3.3	Gravure des matériaux en accord de maille sur InP	64
3.4	Sous-gravure des super-réseaux AlAs/InAlAs	65
3.4.1	Méthodes expérimentales	65
3.4.2	Isotropie de la sous-gravure	66
3.4.3	Effet de la concentration en HF	67
3.4.4	Effets de la composition du super-réseau	68
3.4.5	Activation thermique de la sous-gravure	72
3.4.6	Sous-gravure complète des mésas	74
3.5	Sous-gravure et contraintes dans les couches semi-conductrices	75
3.5.1	Défauts dans la couche sacrificielle	76
3.5.2	Diffusion des espèces vers le front de gravure	77
3.5.3	Vitesse de réaction	82
3.5.4	Bilan des effets de la contrainte, diffusion ou réaction ?	83
3.6	Conclusion sur la sous-gravure des super-réseaux	85
4	Report et soulèvement de cellules solaires InGaAs	87
4.1	Introduction	87

4.2	Choix du superstrat	88
4.2.1	Superstrats envisagés	88
4.2.2	Résistance chimique	89
4.2.3	Qualité de surface	90
4.3	Résistance de contact	91
4.4	Procédés de collage et résultats sur Si et matériaux III-V	91
4.4.1	Méthodes expérimentales	92
4.4.2	Collage par transition de phase liquide (TPL)	93
4.4.3	Collage par thermocompression	98
4.4.4	Application de la courbure	102
4.4.5	Courbure, contraintes et résistance mécanique des membranes	103
4.5	Pré-isolation des cellules solaires	104
4.6	Cellules solaires InGaAs via le procédé ELO	108
4.6.1	Procédé de fabrication des cellules solaires via le procédé ELO	108
4.6.2	Performances des cellules solaires	110
4.7	Conclusion	115
5	Reprise d'épitaxie pour le recyclage du substrat d'InP	117
5.1	Introduction	117
5.2	État de l'art	118
5.3	État du substrat après soulèvement	120
5.4	Stratégies de recyclage envisagées	122
5.5	Développement d'une méthode de recyclage	123
5.5.1	Choix des solutions chimiques	123
5.5.2	Impact des solutions chimiques sur le dépôt de sous-gravure et la surface du substrat à recycler	124
5.6	Application du procédé à la membrane III-V	128
5.7	Évolution de la chimie de surface avec le traitement utilisé	129
5.8	Reprise d'épitaxie sur substrats recyclés	131
5.8.1	Préparation du substrat	132
5.8.2	Comparaison des différentes solutions chimiques utilisées	133
5.8.3	Fabrication de cellules solaires sur substrats recyclés	135
5.9	Conclusion	137
	Conclusion	139
A	Procédé de fabrication général des cellules solaires	143
A.1	Caractérisation de la croissance	143
A.1.1	Procédé de fabrication	143
A.1.2	Caractérisation des cellules solaires	145

B	Procédés détaillés de fabrication des différents types de cellules solaires	147
B.1	Procédé détaillé de fabrication des cellules monolithiques MBE	147
B.2	Procédé détaillé de fabrication des cellules ELO	150
B.3	Procédé détaillé de fabrication des cellules monolithiques MOCVD . .	153
C	Test de pré-découpage	157
D	Caractérisation des structures ELO	159

Acronyme	Définition
AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
BOE	Acide fluorhydrique tamponnée (Buffered Oxide Etchant)
CMP	Polissage Mécano-Chimique (Chemical-Mechanical Polishing)
HF	Acide Fluorhydrique
LM	Alliage III-V en accord de maille (Lattice Matched)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MBE	Épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy)
PL	PhotoLuminescence
RHEED	Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction)
SL	Super-réseau (Super-Lattice)
TEM	Microscopie électronique à transmission (Transmission Electronic Microscopy)

Introduction

Depuis le début de la révolution industrielle, le développement des sociétés humaines repose principalement sur les énergies fossiles. Cependant, leur raréfaction, leur impact grandissant sur l'environnement ainsi que les problèmes géopolitiques liés à l'approvisionnement en combustible amènent à une redéfinition de la production énergétique. Même s'il n'est pas vraiment contraignant, l'accord de Paris de 2015 montre une certaine volonté de « décarbonner » le bouquet énergétique des différents pays signataires. Atteindre cet objectif passe d'abord par une baisse de la consommation énergétique mais aussi par le développement de nouveaux procédés de production énergétique, notamment électriques. Il s'agit donc de répondre à cette nouvelle demande énergétique, par le développement d'énergies dites renouvelables de haute qualité décarbonnée. Ces dernières années ont vu l'avènement des énergies éoliennes et solaires (photovoltaïque et thermique) qui prennent donc une place de plus en plus importante dans le bouquet énergétique mondial. L'énergie solaire apparaît d'ailleurs comme une évidence à la vue de la quantité d'énergie que le soleil délivre à la terre chaque année qui est évaluée à 92 000 gigatonnes équivalent pétrole, soit 11 500 fois la consommation énergétique mondiale. Ainsi, la puissance installée d'énergie solaire photovoltaïque ou PV, principalement au travers de la filière silicium, est en progression exponentielle grâce à la chute des coûts de production rendue possible par une importante industrialisation. La plupart des indicateurs prévoit encore un renforcement du développement des installations PV dans les prochaines années. Le développement de nouvelles filières PV, basées sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs permettant la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique, présente donc un intérêt sociétal de premier plan.

Parmi ces technologies, le solaire photovoltaïque concentré (CPV) offre plusieurs avantages. Cette technologie utilise un système optique capable de concentrer la lumière sur une cellule solaire de petites dimensions et de très hautes performances appelée cellule multi-jonction. Cette technologie permet donc d'utiliser moins de matériaux semi-conducteurs qui nécessitent eux-mêmes beaucoup d'énergie à la production et qui sont complexes à recycler. Les systèmes CPV sont principalement composés de verres et de métaux, matériaux dont la filière de recyclage est très avancée.

De plus, la technologie CPV permet d'obtenir des rendements de conversion énergétique plus élevés que les autres technologies PV, nécessitant donc moins d'espace au sol pour produire la même quantité d'électricité [Nishimura 2010, Fthenakis 2012]. Cependant, le développement industriel de cette technologie est encore actuellement freiné par des coûts de production trop élevés. L'une des stratégies permettant de diminuer ces coûts est d'augmenter les performances des cellules multi-jonctions sans en augmenter le coût de fabrication.

La cellule multi-jonction est basée sur un empilement de semi-conducteurs III-V. Ces semi-conducteurs, de haute qualité optoélectronique, sont réalisés par croissance épitaxiale sur un substrat. Cependant, à partir d'un substrat donné, il n'existe qu'un nombre limité de semi-conducteurs en accord de maille avec ce substrat. Ceci limite donc le choix des semi-conducteurs constituant les cellules multi-jonctions standard actuelles qui sont réalisées sur un substrat de germanium servant de sous-cellule du bas et qui sont donc constituées de deux sous-cellules composées des semi-conducteurs (In)GaAs et InGaP en accord de maille sur le substrat de germanium. La combinaison des gaps de ces 3 matériaux ne concorde cependant pas avec la combinaison idéale pour une absorption maximale du spectre solaire [Brenner 2016]. Plusieurs voies d'optimisation de cette combinaison sont explorées afin d'augmenter l'efficacité de conversion des cellules solaires multi-jonctions.

L'une de ces approches, qui propose d'associer des semi-conducteurs crûs sur deux types de substrats différents (GaAs et InP), a déjà démontré son potentiel en atteignant le record d'efficacité de 46 % pour une cellule solaire [Dimroth 2016]. Les semi-conducteurs crûs sur GaAs (InGaP et GaAs) visaient les gaps élevés et ceux crûs sur InP ((Al)InGaAs(P)) visaient les plus petits gaps. La rareté de l'indium et le coût des substrats InP sont cependant des freins importants au développement industriel de cette technologie. L'une des solutions envisagées pour contourner ce problème de coûts est de réutiliser plusieurs fois le même substrat pour plusieurs cycles de croissance, puisque seules les couches épitaxiées sont utiles pour le fonctionnement de la cellule.

Ce projet se propose donc de développer un procédé de micro-technologies permettant le recyclage du substrat d'InP connu sous le nom de soulèvement épitaxial ou d'épitaxial lift-off (ELO). Le procédé ELO consiste à faire croître une couche sacrificielle entre le substrat et les couches actives. La couche sacrificielle est ensuite sous-gravée chimiquement, permettant ainsi de récupérer à la fois la structure active et le substrat. Le substrat peut alors être réutilisé pour un autre cycle d'épitaxie et de soulèvement. Ce procédé a déjà été développé et est assez bien maîtrisé dans la filière GaAs. La filière InP est moins avancée dans ce domaine, étant confrontée à des verrous technologiques notamment liés à la croissance de la couche sacrificielle.

En effet, aucun matériau en accord de maille sur InP n'offre la sélectivité suffi-

sante de gravure chimique qui est nécessaire entre le substrat et les couches actives des cellules à petits gap. Une des solutions serait d'utiliser un matériau avec un désaccord de maille important avec l'InP : l'AlAs. Cependant, ce matériau qui présente un désaccord de maille voisin de 3,6% avec l'InP, ne peut pas être épitaxié sur InP au-delà d'une certaine épaisseur critique à partir de laquelle de nombreux défauts structuraux sont générés dans la structure, défauts qui vont donc fortement dégrader les performances optoélectroniques de la structure active épitaxiée sur ce matériau. Cette épaisseur critique, qui n'est que de quelques nanomètres, est rédhibitoire pour la réalisation du procédé ELO.

Pour surmonter cette limite, ce projet propose de réaliser une couche sacrificielle composée d'alternances de couches d'AlAs et d'InAlAs en accord de maille sur InP, afin d'en augmenter son épaisseur sans qu'elle ne dépasse l'épaisseur critique d'une telle hétérostructure. Ce type d'hétérostructures constituées d'alternance de couches est appelé super-réseau. L'objectif de ce projet sera de démontrer la faisabilité d'une telle couche sacrificielle et les avantages qu'elle pourrait amener pour réaliser le procédé ELO sur un substrat d'InP et donc pour la fabrication de cellules solaires InGaAs via ce procédé. Il a donc été développé un procédé complet de fabrication de cellules comprenant notamment les étapes de report sur un support mécanique et de soulèvement de couches minces cristallines. Les performances de ces cellules seront étudiées sous un éclairage de 1 soleil et sous-concentration. Finalement, une méthode de recyclage du substrat d'InP n'utilisant aucun polissage mécanique sera développée afin de valider l'intérêt économique d'un tel procédé de micro-fabrication.

Le premier chapitre de ce document présente d'abord l'état de l'art en matière de cellules CPV et de développement du procédé d'épitaxial lift-off, puis la méthodologie proposée pour réaliser ce procédé dans la filière InP. Le deuxième chapitre présente l'étude menée sur la couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs, en particulier sur l'optimisation de sa croissance épitaxiale pour limiter le nombre de défauts structuraux. Le troisième chapitre porte sur l'étude de la sous-gravure d'une telle couche sacrificielle. Le quatrième chapitre présente le développement du procédé ELO avec une emphase particulière sur l'étape de report sur un substrat hôte. Le dernier chapitre présente l'étude qui a été menée sur le recyclage du substrat d'InP utilisant des méthodes économiquement viables.

Ce doctorat a été mené en cotutelle entre l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'École Centrale de Lyon à Écully (France) et le Laboratoire Nanotechnologies & Nanosystèmes (LN2) situé dans l'environnement de l'Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3it) de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada). Les développements concernant l'épitaxie ont été réalisés à l'INL dans l'équipe « Hétéroépitaxie et Nanostructures » et les développements de microtechnologies ont été réalisés à la fois à l'INL et au LN2.

Chapitre 1

Contexte, état de l’art et approche envisagée

1.1 Introduction

Ce chapitre rappellera d’abord les principes de base de l’énergie solaire photovoltaïque (PV) et plus particulièrement ceux du solaire photovoltaïque concentré (CPV) et de la cellule multi-jonction qui en est la pierre angulaire. Il sera ainsi démontré l’importance d’utiliser les alliages semi-conducteurs III-V à petit gap épitaxiés sur substrats d’InP. Le coût de ces derniers étant exorbitants pour des applications photovoltaïques, le recyclage de ces substrats pour plusieurs cycles de fabrication de cellules solaires devrait permettre une réduction importante du coût total de fabrication de ces dernières. L’utilisation de cellules en couches minces cristallines ouvre aussi des voies intéressantes pour la gestion thermique et l’amélioration des propriétés optiques des cellules solaires. Les différents procédés utilisés pour le recyclage des substrats seront abordés avec une emphase sur le procédé d’épitaxial lift-off (ELO) du fait de son coût plus faible comparé aux autres procédés. Ensuite, l’utilisation des membranes de semi-conducteur obtenues via le procédé ELO pour la réalisation de cellules multi-jonctions sera abordée. Finalement les objectifs de cette thèse seront présentés.

1.2 Le solaire photovoltaïque

1.2.1 L'énergie solaire

L'énergie du rayonnement solaire est répartie sur tout un spectre de longueurs d'onde qui va de l'ultraviolet à l'infrarouge. La Figure 1.1 [Gueymard 2004] présente la répartition spectrale de cette énergie, le spectre AM0 étant le spectre arrivant sur Terre à l'extérieur de l'atmosphère et AM1.5G le spectre global à la surface de la Terre. Le spectre AM1.5D est le spectre direct, c'est-à-dire le spectre global moins la composante diffuse (rayonnement diffusé par les différents composants de l'atmosphère). Dans le cas du CPV, seul le spectre AM1.5D est utilisé.

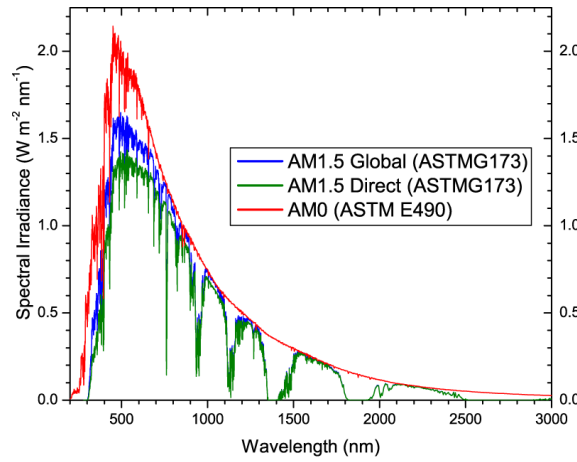


FIGURE 1.1 – Spectres de la radiation de la lumière solaire AM0, AM1.5D et AM1.5G.

1.2.2 L'effet photovoltaïque

Le solaire photovoltaïque est une technologie permettant la conversion directe de l'énergie lumineuse provenant du soleil en énergie électrique, basée sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs. Lorsque la cellule est sous éclairage, les photons incidents ayant une énergie supérieure à l'énergie de bande interdite (ou gap), E_g , du semi-conducteur excitent des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction créant des paires électron-trou au sein du matériau semi-conducteur (Figure 1.2.a) [Polman 2012].

Une jonction p-n est créée dans le semi-conducteur en réalisant un dopage différent dans 2 régions de celui-ci. Cette jonction permet de séparer les paires électron-trou, ce qui va créer un champ électrique [Green 2002]. En connectant électriquement les côtés p et n à une "charge", un courant électrique traverse le circuit électrique ainsi formé.

Le courant de court-circuit I_{SC} est une mesure directe de l'efficacité de conversion

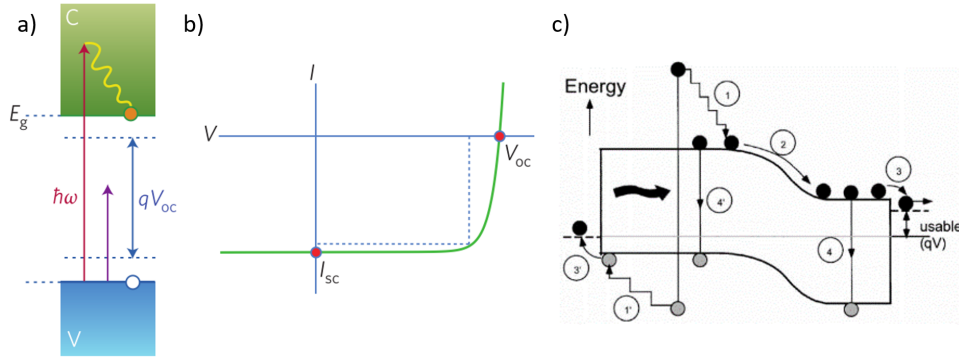


FIGURE 1.2 – Schémas montrant : a) la création d’une paire électron-trou, b) une courbe $I(V)$ typique d’une cellule solaire et c) les mécanismes de création et de perte de porteurs par : (1) thermalisation, (2) perte dans la jonction, (3) perte dans le contact et (4) perte par recombinaison [Green 2002, Polman 2012].

des photons incidents en courant électrique. Cette valeur est généralement divisée par la surface éclairée afin d’obtenir la densité de courant de court-circuit J_{SC} . La tension de circuit ouvert V_{OC} , qui dépend principalement du gap du semi-conducteur, est la tension fournie par la cellule solaire sous éclairement pour un courant nul. Le point maximum de puissance est indiqué par les pointillés sur la Figure 1.2.b. Ce point détermine l’efficacité de la cellule solaire et est défini par ces coordonnées I_{MP} et V_{MP} . Une nouvelle grandeur appelée facteur de remplissage (FF pour Fill Factor) est alors définie par :

$$FF = \frac{I_{MP} * V_{MP}}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (1.1)$$

Plusieurs facteurs fondamentaux et pratiques, principalement liés aux matériaux utilisés, vont limiter les performances finales de la cellule solaire.

1.2.2.1 Limitations fondamentales

Le gap du matériau va être le premier facteur limitant. D’une part, les photons d’énergie inférieure à E_g vont traverser le semi-conducteur sans être absorbés. D’autre part, les photons qui ont une énergie supérieure au gap vont créer des porteurs photo-excités dont la quantité d’énergie excédante sera dissipée par thermalisation (mécanisme (1) sur la Figure 1.2.c). Le deuxième facteur de perte est la ré-émission de photons consécutive à la recombinaison des porteurs photo-crés (mécanisme (4) sur la Figure 1.2.c).

Les deux autres facteurs limitants sont le facteur de Carnot qui provient de la conversion de l’énergie thermique en travail d’entropie libre, et le facteur de Boltzmann qui résulte d’un décalage entre l’angle d’absorption et l’angle d’émission. Ces pertes sont dues à des pertes phénomènes d’entropie qui ont été décrits par diffé-

rents auteurs, la première étude à les formaliser étant celle réalisée par Shockley et Queisser [Shockley 1961]. D'autres travaux ont ensuite affinés cette formalisation [Henry 1980, De Vos 1993, Araújo 1994, Wurfel 2002, Hirst 2010, Polman 2012, Rau 2014]. L'équation 1.2 formalise l'impact de ces pertes sur le V_{OC} [Rau 2014] :

$$qV_{OC} = kT \ln \left(\frac{\int A \phi_{sun} dE}{\int A \phi_{bb} dE} \times \frac{\varepsilon_{in}}{\varepsilon_{out}} \times \frac{\varepsilon_{out} \int A \phi_{bb} dE}{S_{cell} w 4n^2 \pi \int \alpha \phi_{bb} dE} \times \frac{QE}{1 - QE + (1 - p_r)QE} \right) \quad (1.2)$$

avec q , la charge élémentaire ; k , la constante de Boltzmann ; T , la température de la cellule ; A , l'absorption de la cellule ; ϕ_{sun} , le spectre solaire ; ϕ_{bb} , le spectre d'un corps noir ; ε_{in} , l'étendue des photons entrants ; ε_{out} , l'étendue des photons sortants ; w , l'épaisseur de la cellule ; S_{cell} , la surface de la cellule ; n , l'indice de réfraction de la cellule ; α , le coefficient d'absorption de l'absorbeur ; QE , le rendement quantique de conversion et p_r , la probabilité de recyclage des photons.

Le premier terme représente le facteur de Carnot, le second le facteur de Boltzmann, le troisième décrit le piégeage de la lumière (ou light trapping) au sein de la cellule et le dernier représente les pertes dues aux recombinaisons non-radiatives. Ces différentes pertes entraînent des V_{OC} de 300 à 500 mV plus bas que E_g/q [Polman 2012].

Heureusement, il est possible de diminuer l'impact de certains de ces facteurs en modifiant le système PV. Il existe deux méthodes qui vont nous intéresser plus particulièrement :

- L'augmentation de l'intensité du flux lumineux par la concentration optique
- L'utilisation de plusieurs gaps "empilés"

L'utilisation d'un flux lumineux plus important via la concentration de la lumière sur la cellule va fortement diminuer l'effet du facteur de Boltzmann. Cet effet va entraîner une augmentation logarithmique de la tension de circuit ouvert avec l'augmentation de l'intensité lumineuse qui est exprimée en soleils ou X [King 2010, Hirst 2010, Helmers 2014].

La dernière solution est basée sur l'utilisation d'architectures superposant plusieurs semi-conducteurs avec différents gaps, ce qui permet un fractionnement du spectre solaire à absorber pour en améliorer la conversion.

1.2.2.2 Limitations pratiques

À côté des pertes fondamentales, d'autres facteurs pratiques vont limiter l'efficacité des cellules solaires. Les principales limitations pratiques sont :

- La réflexion de la lumière à la surface des cellules [Philipp 1963, Chelikowsky 1976, Aspnes 1983] qui peut être limitée par le dépôt de couches anti-réflexion

ou ARC (pour Anti-Reflection Coating) [Aiken 2000, Homier 2012, Victoria 2012]

- L’ombrage de la cellule par les contacts métalliques en forme de grille en face avant [Aberle 2011, Richard 2015]
- Recombinaisons non-radiatives des porteurs photo-crées dues à des défauts dans le semi-conducteur [Wetzelaer 2015, Espinet-González 2015, Algora 2016]
- Pertes résistives lors du passage du courant dans les différents matériaux composant la cellule [Aberle 2011, Yoshikawa 2017]

Malgré toutes ces limitations (fondamentales et pratiques), il est possible de fabriquer des cellules solaires de hautes performances. Le prochain paragraphe présente les différentes filières du PV de façon succincte, puis la filière qui concerne plus particulièrement ce projet : le solaire photovoltaïque concentré (CPV) basé sur les matériaux III-V.

1.2.2.3 Matériaux utilisés

Plusieurs matériaux semi-conducteurs sont actuellement utilisés afin de réaliser des cellules solaires. La Figure 1.3 permet de visualiser l’évolution de l’efficacité des cellules solaires de différentes technologies en fonction de l’année de fabrication de ces cellules.

Les technologies qui dominent le marché actuellement sont les technologies à base de silicium (mono et poly-cristallin) car il s’agit de technologies matures avec des rendements assez élevés (en bleu sur la Figure 1.3) et un coût abordable. D’autres technologies sont actuellement sur le marché mais peinent à *se faire une place au soleil*, telles que les films minces (en vert sur la Figure 1.3) qui sont principalement utilisés pour des applications nécessitant des films flexibles. Des concepts émergents (en orange sur la Figure 1.3) sont actuellement étudiés mais ils manquent encore de maturité pour arriver sur le marché.

Les semi-conducteurs qui ont été utilisés dans ce travail ont, quant à eux, déjà prouvé leur valeur en démontrant les meilleures performances pour des cellules solaires (mono ou multi-jonction, en violet sur la Figure 1.3). Cette catégorie de semi-conducteurs est appelée III-V car ils sont composés d’un alliage d’éléments issus de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique. Ils présentent un intérêt important du fait de leurs propriétés optoélectroniques. Cette famille de semi-conducteurs a permis le développement du CPV. Un développement industriel plus important de cette filière est pour l’instant ralenti par de nombreuses difficultés pour en diminuer les coûts de production. La prochaine section de ce chapitre développera les technologies actuelles du CPV ainsi que les méthodes de fabrication utilisées actuel-

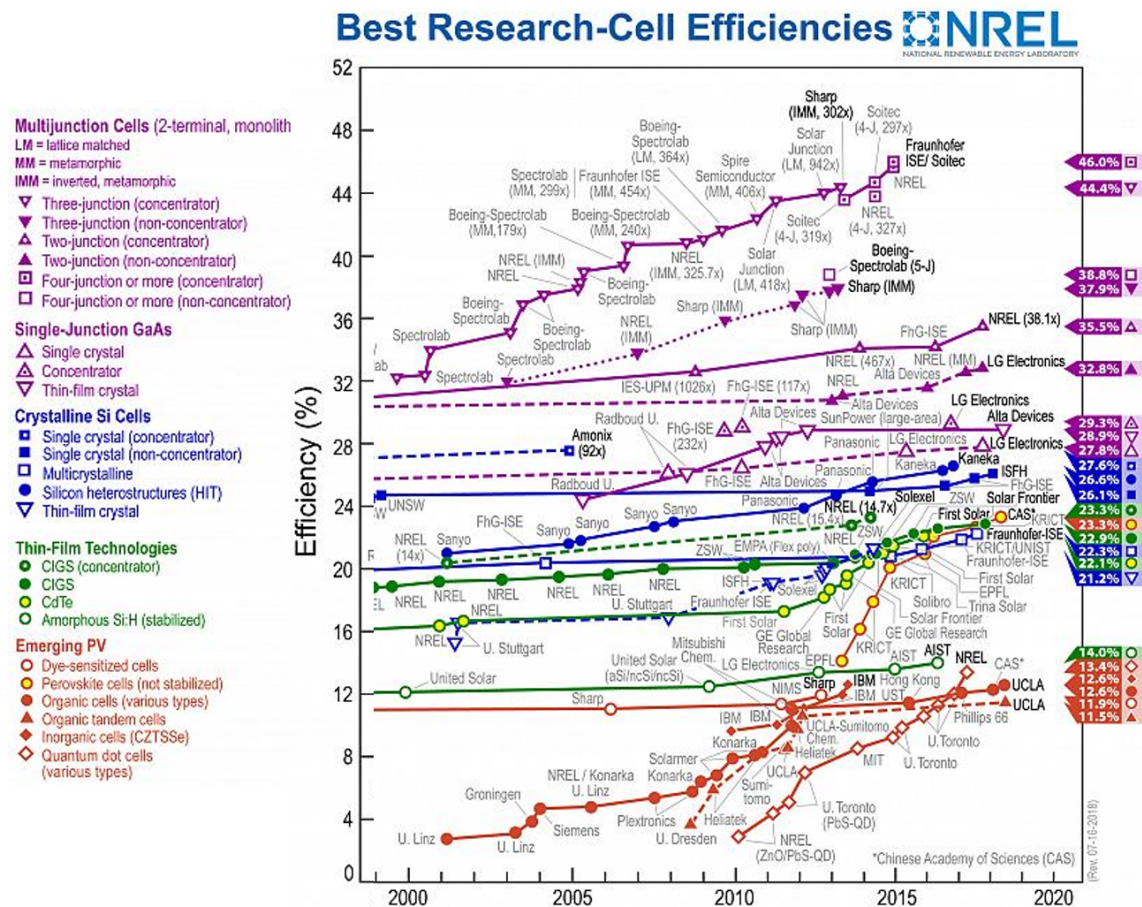


FIGURE 1.3 – Diagramme d'efficacité des meilleures cellules solaires obtenues en laboratoire en fonction de l'année de développement et des technologies développées (depuis 2000).

lement et les voies utilisées pour les rendre plus performants et/ou plus compétitifs économiquement.

1.3 Contexte : le solaire photovoltaïque concentré

1.3.1 Le système

Le solaire photovoltaïque concentré vise à diminuer l'utilisation de matériau semi-conducteur afin de pouvoir utiliser des architectures de cellules solaires plus complexes. Cet objectif est réalisé en concentrant la lumière du soleil sur la cellule photovoltaïque grâce à un système optique composé de lentilles ou bien de miroirs.

Cette concentration entraîne quelques désavantages. En effet les systèmes CPV ne peuvent utiliser que la lumière en incidence directe, ce qui limite leur utilisation

aux zones avec un fort ensoleillement et nécessite l'utilisation d'un tracker qui suit la course du soleil au fil de la journée. Il existe plusieurs voies pour diminuer le coût global du système. De nombreux travaux sont ainsi réalisés sur la diminution du coût du système de tracking ou sur l'hybridation des systèmes avec une production électrique et thermique. Ces technologies ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

Une autre solution pour diminuer le coût total du système CPV est d'augmenter les performances sans augmenter leur coût de production qui représente environ 30% du coût final du système [Norman 2018].

Le CPV présente certains avantages environnementaux comparativement au PV à base de silicium. Il est l'un des systèmes photovoltaïques présentant le retour sur investissement énergétique ou « Energy PayBack time-EPBT » le plus bas c'est à dire qu'il lui faut environ 0,8 année pour produire l'énergie qui a été consommée pour sa fabrication [Peharz 2005, Fthenakis 2012, Burger 2018]. C'est deux fois moins que le silicium monocristallin et 1,3 fois moins que le poly-cristallin. Cette différence est notamment due à l'économie importante de matériaux semi-conducteurs cristallins qui sont produits par des procédés très énergivores. Le système CPV nécessite, aussi, une moins grande quantité d'eau pour la fabrication [Fthenakis 2012]. De plus, ce calcul de l'EPBT ne prend pas en compte le recyclage des modules CPV qui devrait être facilité comparé aux modules Si. En effet, les matériaux semi-conducteurs sont plus difficiles à recycler que le verre et les métaux qui deviennent les principaux composants dans un système CPV [Nishimura 2010, Peharz 2005]. Finalement, du fait de sa grande efficacité, le CPV nécessite moins d'espace au sol pour produire autant d'énergie que les autres systèmes [Fthenakis 2012, Burger 2018].

Certaines études prévoient même une baisse du coût du CPV dans les années futures grâce à des développements technologiques, tels que présentés dans ce manuscrit, amenant à des coûts compétitifs comparativement au PV standard [Philipps 2015].

1.3.2 Fabrication de cellules solaires à base d'alliages III-V

Les semi-conducteurs III-V offrent donc des propriétés optoélectroniques intéressantes pour la réalisation de cellules solaires. Les très hautes performances des cellules basées sur ces matériaux proviennent à la fois de leurs gaps directs, de l'ingénierie possible de leurs gaps, mais aussi de la haute qualité cristalline qu'il est possible d'obtenir en les synthétisant par épitaxie.

1.3.2.1 L'épitaxie

L'épitaxie, qui vient du grec épi (sur) et taxis (arrangement), est une technique qui permet la croissance orientée d'un matériau cristallin sur un matériau, lui aussi

cristallin, appelé substrat. Cette croissance est réalisée monocouche par monocouche (atomique ou bi-atomique dans le cas des alliages III-V).

La principale contrainte du procédé d'épitaxie est la limitation dans le choix des alliages (voir Figure 1.4) en fonction des différentes filières de substrats disponibles tels que Si, Ge, GaAs, InP. En effet, il est nécessaire que les couches épitaxiées possèdent un paramètre de maille proche de celui du substrat. Si le paramètre de maille est trop différent de celui du substrat, la contrainte accumulée dans les couches lors de la croissance va conduire à la relaxation de cette contrainte, au-delà d'une épaisseur critique, et donc à la génération de défauts structuraux tels que des dislocations, des macles, des fautes d'empilement, etc. . .

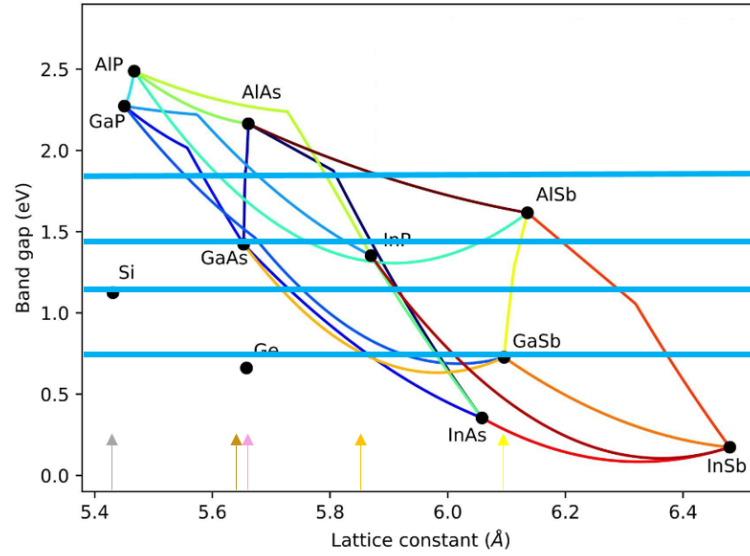


FIGURE 1.4 – « Carte du ciel » des semi-conducteurs III-V présentant l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs III-V en fonction de leur paramètre de maille cubique [Cotal 2009]. Les traits bleus représentent les gaps idéaux pour une cellule quatre jonctions d'après [Bremner 2016]. Les flèches représentent le paramètre de maille des principaux substrats disponibles, de couleur grise pour le silicium, marron pour le GaAs, rose pour le germanium, orange pour l'InP et jaune pour le GaSb.

Une forte densité de dislocations ($> 10^6 \text{ cm}^{-2}$) va faire chuter les performances des cellules solaires, notamment par une baisse notable du V_{oc} [Tatavarti 2010]. En effet, ces dislocations introduisent des liaisons pendantes au sein du matériau cristallin, ce type de défauts étant des centres de recombinaisons non-radiatives. Le choix des matériaux pouvant être utilisés en fonction du substrat de base est donc assez restreint. De ce fait, différentes architectures sont à l'étude pour pouvoir permettre d'obtenir la meilleure combinaison de gaps possible tout en conservant des matériaux de haute qualité structurale.

1.3.2.2 Structure d'une cellule solaire III-V mono-jonction

Généralement les cellules mono-jonction composées de matériaux III-V possèdent une structure multicouche présentée sur la Figure 1.5. Cette structure est la structure typique d'une cellule InGaAs ($E_G=0,75$ eV) en accord de maille sur InP qui va nous intéresser dans la suite de ce manuscrit.

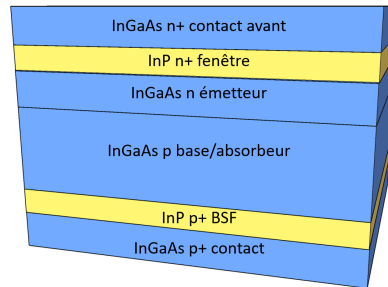


FIGURE 1.5 – Schéma d'une structure d'une cellule solaire mono-jonction d'InGaAs en accord de maille sur InP.

Les couches actives sont composées de l'émetteur et de la base qui forment la jonction p-n. Les couches dites BSF (Back Surface Field) et fenêtre sont réalisées avec un matériau de plus haut gap que celui composant la jonction (base et émetteur) et ayant un dopage plus élevé afin de confiner les porteurs minoritaires dans les couches composant la jonction. Les deux couches de contact sont fortement dopées pour pouvoir réaliser un contact métallique de faible résistance électrique. Dans une cellule multi-jonction, une jonction tunnel remplace les couches contacts pour réaliser l'interconnexion entre deux sous-cellules.

1.3.3 Les cellules multi-jonctions et les combinaisons optimales de gaps

La pierre angulaire du CPV est la cellule solaire multi-jonction. Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est de « fractionner » le spectre solaire afin d'augmenter l'efficacité de conversion, en diminuant les pertes dues à la thermalisation des porteurs photogénérés. Le semi-conducteur de la sous-cellule supérieure ayant un gap assez grand pour absorber et transformer efficacement les photons de haute énergie. Les photons ayant une énergie plus faible que le gap de ce premier semi-conducteur vont alors être transmis aux sous-cellules suivantes. La seconde sous-cellule va alors transformer une seconde partie des photons [Algora 2016]. Ce procédé va se répéter jusqu'à la dernière sous-cellule.

L'efficacité globale d'une telle cellule va dépendre principalement de la combinaison de gaps utilisée. Dans le cas des cellules multi-jonctions, les sous-cellules

sont connectées en série du fait de la croissance monolithique par épitaxie. La sous-cellule délivrant le courant le plus bas limite alors le courant des autres cellules. Les meilleures performances sont obtenues quand chaque sous-cellule délivre le même courant, on dit alors qu'elles sont alignées en courant. On retiendra l'étude de Bremner et al. [Bremner 2016] qui ont déterminé les combinaisons de gaps idéaux pour différents types de cellules multi-jonctions sous un éclairnement à 1 soleil et sous concentration. Les combinaisons de gaps idéaux, sous concentration, sont alors 0,72/1,19/1,75 eV pour une cellule à 3 jonctions, et 0,72/1,05/1,41/1,91 eV pour une cellule à 4 jonctions (voir Figure 1.4).

La suite va donc s'attacher à la description de l'architecture des cellules standards multi-jonctions. Ensuite, différentes voies pour améliorer la combinaison des gaps, actuellement à l'étude, vont être présentées pour finalement arriver à celle qui est au centre de ce projet.

1.3.3.1 La cellule standard épitaxiée sur substrat de germanium

Les cellules les plus utilisées actuellement pour le CPV sont composées de trois jonctions. Le substrat de base utilisé est le germanium (Ge) qui est utilisé comme dernière jonction du fait de son petit gap (0,67 eV). Les alliages « standards » avec un paramètre de maille égal à celui du Ge permettant d'obtenir la meilleure combinaison de gaps possible sont l' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ ($E_g=1,89$ eV) pour la cellule supérieure et l' $\text{In}_{0,01}\text{Ga}_{0,99}\text{As}$ ($E_g=1,39$ eV) pour la cellule du milieu (voir Figure 1.6). Une efficacité maximum de 41,6% sous une concentration de 364 soleils a été obtenue avec cette configuration [King 2010].

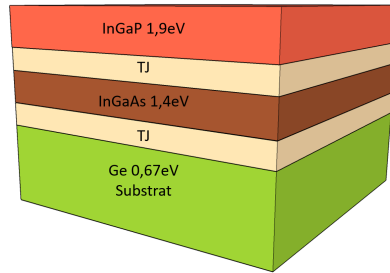


FIGURE 1.6 – Schéma représentant la structure de la cellule multi-jonction standard.

Comme on l'a vu précédemment, cette combinaison de gaps n'est pas idéale pour optimiser la conversion énergétique du spectre solaire. De plus, le germanium présente un gap indirect et donc des propriétés optoélectroniques moindres de celles des matériaux III-V.

Il est cependant difficile d'obtenir la combinaison idéale en conservant le paramètre de maille du Ge ou bien du GaAs qui est très proche. Depuis une dizaine d'années un gros effort de développement de matériaux et de nouvelles architectures

a été réalisé par différentes voies technologiques afin d'améliorer les performances des cellules multi-jonctions. La plupart des travaux se sont concentrés sur l'augmentation du nombre de jonctions et sont présentés dans la suite.

1.3.3.2 Les nouvelles architectures des cellules multi-jonctions

Les différentes voies de développement seront décrites rapidement dans cette partie et résumé dans le Tableau 1.1.

Le premier développement vise à développer des matériaux semi-conducteurs en accord de maille sur Ge avec un gap proche de 1 eV. Ce développement est réalisé par l'épitaxie d'alliages III-V de type « azote dilué » [King 2012, Sabnis 2012] ou par des alliages d'éléments IV (SiGeSn) [Roucka 2016, Cano 2017, Timò 2018]. Cette voie souffre principalement de problématiques liées à la croissance de ces matériaux qui les rendent difficilement réalisables industriellement.

La seconde voie étudiée est l'utilisation de couches métamorphiques. Ces couches sont réalisées en modifiant graduellement leur composition afin de modifier le paramètre de maille tout en confinant les défauts structuraux de relaxation plastique dans les premières couches [Jeong 2008, Schulte 2017]. Le principal problème associé à cette technologie est l'épaisseur des couches métamorphiques qui peuvent atteindre plusieurs micromètres, entraînant ainsi un coût de production très élevé dû à la nécessité de réaliser de longues croissances.

La dernière voie ayant apporté une amélioration des performances des cellules multi-jonctions, et celle dans laquelle se classe ce projet, est l'association de matériaux semi-conducteurs III-V issus des filières GaAs et InP. Ce développement a permis d'atteindre le record d'efficacité (46% à 508 X) pour une cellule multi-jonction composée de quatre sous-cellules InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs.

Développement	Jonctions	Efficacité (%)	X	Refs
Nitrure dilué	4	44,0	942	[Sabnis 2012]
SiGeSn	3	24,2	1	[Cano 2017]
Métamorphique	3	44,4	302	[Sharp 2012]
	4	45,7	234	[France 2015]
Association GaAs-InP	4	46,0	508	[Dimroth 2016]

Tableau 1.1 – Efficacité des cellules solaires multi-jonctions en fonction du type de développement technologique, du nombre de jonctions et de la concentration à laquelle la mesure a été réalisée.

Malgré ces résultats prometteurs, cette voie présente plusieurs défis technologiques, le premier étant le report des sous-cellules de la filière InP qui, au final, se situeront sous celles de la filière GaAs. Ce point sera discuté dans la suite. Le second verrou est la rareté de l'indium qui pose un problème pour la production en volume

de telles cellules solaires si le substrat d'InP est conservé. De plus, cette rareté entraîne un coût des substrats d'InP très élevé. En effet, leur coût est environ trois fois plus élevé que celui des substrats de Ge (1000 US\$ pour un substrat 3 pouces contre 350 US\$ pour le Germanium [MTI Corporation 2018]). Des solutions technologiques pourraient cependant permettre de débloquent ce second verrou. La suite de ce manuscrit va donc se concentrer sur une méthode de fabrication permettant de résoudre le problème du coût du substrat d'InP.

1.4 Fabrication de cellules multi-jonctions par association d'alliages issus des filières GaAs et InP

Il y a donc deux étapes majeures à maîtriser afin de pouvoir réaliser les cellules par association d'alliages à un coût compétitif. La première est l'association des sous-cellules en tant que telle. La seconde est la réutilisation du substrat d'InP.

1.4.1 Association des sous-cellules

Même si ce projet n'est pas focalisé sur cette étape, la connaissance des techniques permettant de réaliser l'association des sous-cellules aide à définir les exigences nécessaires (notamment au niveau de la qualité de surface) pour l'accomplir. Il existe ainsi plusieurs techniques de report qui peuvent être utilisées, telles que le collage direct semi-conducteur/semi-conducteur [Tanabe 2006, Dimroth 2014, Dai 2016], l'utilisation de nanoparticules [Mizuno 2016] et l'utilisation de matériaux transparents (polymères [Mathews 2015], As_2Se_3 [Zou 2012], oxyde d'indium et d'étain ou composés similaires [Kim 1999, Ito 2006, Saghaei 2015]). Le collage direct est le plus intéressant d'un point de vue optique mais nécessite des surfaces très propres et très peu rugueuses. Les autres collages permettent de coller des surfaces plus rugueuses mais entraînent des pertes optiques. On notera l'utilisation de matériaux transparents et isolants électriques qui ouvrent la voie à de nouvelles méthodes d'interconnexion au sein des modules CPV. Dans tous les cas, la qualité de surface finale des sous-cellules fabriquées sur InP impactera le choix de la méthode d'association à utiliser.

1.4.2 Techniques de réutilisation du substrat

Le substrat d'InP ne jouant aucun rôle actif dans la cellule solaire multi-jonction finale, on peut donc envisager de réutiliser le même substrat pour plusieurs cycles d'épitaxie afin d'en amortir le coût.

L'étude réalisée par Ward et al. [Ward 2016] évalue le coût des cellules solaires en fonction de différentes techniques de réutilisation des substrats (Germanium ou GaAs). Cette étude montre que l'utilisation, ou non, d'une étape de polissage mécano-chimique (CMP) ainsi que le nombre de réutilisations du substrat sont les deux facteurs qui impactent le plus le coût de fabrication final. Il existe plusieurs techniques de réutilisation du substrat, on notera notamment le délaminage de couches minces [Bedell 2012], la technique de porosification-détachement [Boucherif 2013] et le procédé smart-cut [Sorianello 2013]. Toutes ces techniques sont basées sur des techniques de fracturation des couches semi-conductrices, ce qui aboutit à des surfaces assez rugueuses et nécessitant généralement un polissage. Le risque de casse du substrat est aussi assez important. De ce fait Ward et al. [Ward 2016] concluent que le procédé permettant le coût de fabrication le plus bas est le procédé de soulèvement épitaxial (ELO pour epitaxial lift-off en anglais). Le plus faible coût provient de la possibilité de ne pas utiliser d'étape de polissage pour recycler le substrat. Il a donc été choisi d'utiliser ce procédé pour notre étude, la prochaine partie va donc se concentrer sur la description de ce procédé et les contraintes associées à son utilisation sur substrat InP.

1.5 Le procédé d'epitaxial lift off (ELO)

Le procédé d'epitaxial lift-off a été proposé par Konagai et al. [Konagai 1978] puis a été repris et développé par Yablonovitch et al. [Yablonovitch 1987] jusqu'au début des années 90. Ce procédé a connu un regain d'intérêt au début des années 2000 avec l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour les alliages III-V appliqués au photovoltaïque [Bauhuis 2004]. Ce procédé repose sur cinq étapes principales (voir Figure 1.7) :

1. Croissance de l'hétérostructure comprenant une couche sacrificielle entre le substrat et les couches actives
2. Report sur un support mécanique
3. Sous-gravure de la couche sacrificielle pour séparer les couches actives du substrat
4. Fabrication du composant en couche mince cristalline (ou membrane)
5. Recyclage du substrat (reprise d'épitaxie)

Le principal avantage de ce procédé est d'offrir la possibilité de supprimer l'étape de polissage mécano-chimique pour la reprise d'épitaxie. En contrepartie, les temps de sous-gravure, pour soulever une membrane d'un wafer complet, sont assez importants.

Le procédé ELO est un procédé qui est maintenant relativement bien connu et maîtrisé sur GaAs. Nous allons donc, dans une première partie, décrire les différentes études réalisées dans cette filière.

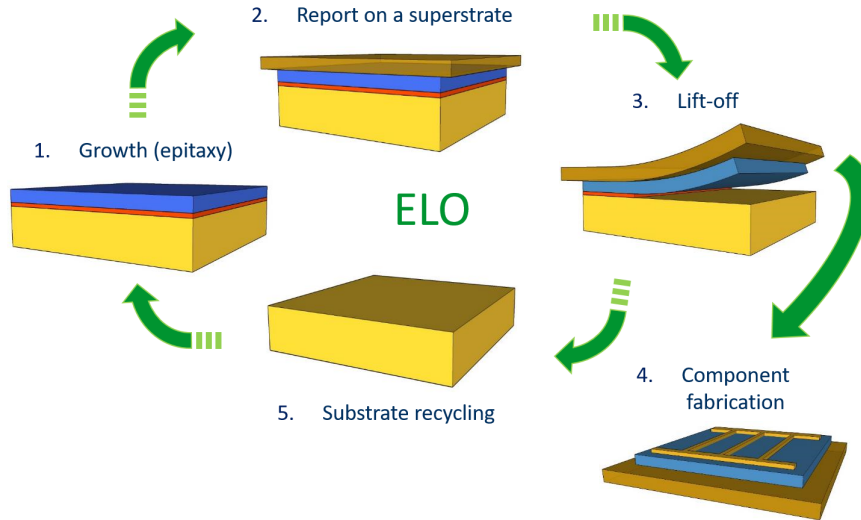


FIGURE 1.7 – Schéma des différentes étapes de fabrication du procédé ELO.

1.5.1 État de l'art du procédé ELO dans la filière GaAs

Le développement du procédé ELO sur GaAs est basé sur la très grande sélectivité chimique de gravure dans une solution de HF qui existe entre l'Al(Ga)As et les autres composés III-V. Cette réaction de gravure sera décrite dans une première partie. Ensuite les mécanismes influençant la vitesse de sous-gravure de la couche sacrificielle seront décrits avec pour objectif d'accélérer au maximum cette dernière. Puis les méthodes de fabrication pour améliorer la gestion des membranes seront présentées. Finalement, les différentes stratégies permettant la réutilisation du substrat seront évoquées.

1.5.1.1 Réaction chimique liée à la gravure de l'AlAs par une solution HF

La seule étude de la réaction de gravure de l'AlAs dans une solution HF, à notre connaissance, est celle réalisée par Voncken et al. [Voncken 2004] qui a déterminé les produits issus de la réaction chimique. Les produits créés sont l'arsine (AsH_3) sous forme gazeuse et le fluorure d'aluminium (AlF_3) qui est un composé solide très peu soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants. Le troisième produit étant un composé hydrique de l'aluminium. Dans cette étude il est avancé que la réaction est purement chimique et ne met pas en cause de réactions d'oxydo-réduction. Cependant, l'AlAs s'oxydant facilement dans l'eau et l'air [Dallesasse 1990], il est donc

possible qu'une réaction d'oxydation de l'AlAs puis de réduction de cet oxyde ait lieu. La réaction pourrait alors avoir les mêmes produits.

Plus tard van Niftrik et al. [van Niftrik 2008] ont remarqué que lorsque la pression partielle d'oxygène dans la solution est très faible, une chute de la vitesse de sous-gravure est observée. Cette chute est associée à la formation d'As solide (As_2 ou As_4) qui va passiver la surface et bloquer la réaction. La même explication a été avancée par Costescu et al. [Costescu 2009] pour expliquer l'arrêt de la sous-gravure lorsque la couche d'AlAs est fortement éclairée à haute intensité. La lumière entraînerait une réaction photochimique amenant à la formation d'arsenic passivant la surface. Il est à noter qu'aucune accélération n'est visible lors de l'éclairement, à plus faible intensité, de la couche d'AlAs. Une dernière étude portant sur la réaction entre le HF et le GaAs [Smeenck 2012] a montré la présence d'arsenic à la surface après cette gravure. L'apparition de ce dernier est expliquée par la décomposition de l'arsine (AsH_3) en As qui se dépose à la surface du wafer. La gravure d'AlAs produisant aussi de l'arsine, il est probable que la formation d'arsenic provienne de la couche sacrificielle. Il apparaît donc que le produit de la réaction le plus difficile à éliminer est l'arsenic.

On retrouve dans la littérature d'autres études portant principalement sur l'augmentation de la diffusion dans le canal de sous-gravure afin d'accélérer le soulèvement des couches actives. Les résultats et les informations pouvant être tirés de ces travaux sont présentés dans la suite.

1.5.1.2 Vitesse de sous-gravure

La vitesse de sous-gravure dépend de nombreux paramètres. Le premier est l'épaisseur de la couche sacrificielle. Contre intuitivement, la diffusion des espèces n'est pas forcément améliorée lorsque la couche sacrificielle est plus épaisse, surtout lorsqu'une courbure est appliquée aux couches soulevées. Ce résultat a été obtenu dès les premières études sur le procédé ELO [Yablonovitch 1987]. En effet, la diffusion dépend du rapport entre les produits à extraire du front de gravure et la solution de HF à amener vers ce front de gravure. Théoriquement, si aucune courbure n'est appliquée aux couches soulevées, la vitesse de sous-gravure ne dépend pas de l'épaisseur de la couche. Cependant, si une courbure est appliquée aux couches supérieures, l'agrandissement du canal permet une meilleure évacuation des produits de sous-gravure et plus la couche sera fine plus la quantité de produits à évacuer sera faible, accélérant ainsi la sous-gravure. La dépendance de la vitesse de sous-gravure V_e est, dans ce cas, inverse à la racine carrée de l'épaisseur de la couche [Yablonovitch 1987] :

$$V_e = \frac{Dn}{3\pi N \sqrt{Rh/2}} \quad (1.3)$$

avec D : le coefficient de diffusion des espèces dans la solution ; R : le rayon de courbure appliquée aux couches soulevées ; n la concentration molaire des produits à évacuer du front de gravure ; N la concentration molaire de l'AlAs (couche sacrificielle) dissout et h : l'épaisseur de la couche sacrificielle.

Cette augmentation de la vitesse de sous-gravure lorsque l'épaisseur de la couche sacrificielle est réduite est observable pour des épaisseurs de couches sacrificielles allant jusqu'à quelques nanomètres. En-dessous de cette épaisseur, la vitesse de sous-gravure chute de façon très importante. Il y a donc une épaisseur optimale de la couche sacrificielle pour laquelle la vitesse de sous-gravure est la plus élevée.

Ainsi Koteswara Rao et al. [Koteswara Rao 2000] obtiennent une épaisseur optimale de 6 nm pour une couche d'AlAs gravée dans une solution HF d'une concentration de 10% à 40 °C. Le travail de Schermer et al. [Schermer 2000] (Figure 1.8.a) présente une épaisseur optimale de 4 nm pour une couche sacrificielle d' $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ dans une solution HF d'une concentration de 10% à température ambiante. Enfin, van Niftrik et al. [van Niftrik 2007] (Figure 1.8.b) obtiennent une épaisseur optimale de 10 nm pour une couche d' $\text{AlAs}_{0,98}\text{P}_{0,02}$ dans une solution HF 20% vol. à 65 °C.

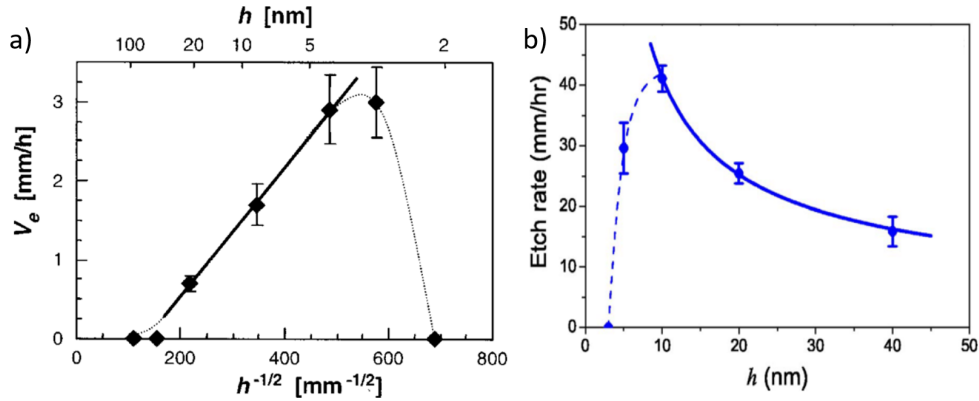


FIGURE 1.8 – Vitesse de sous-gravure en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle composée de : a) $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ [Schermer 2000] et b) $\text{AlAs}_{0,98}\text{P}_{0,02}$ [van Niftrik 2007].

Ces derniers ont ajouté un terme relatif à la vitesse de réaction dans l'équation décrivant la vitesse de sous-gravure :

$$V_e = \frac{[HF]}{R_d + R_r} \quad (1.4)$$

avec $[HF]$: la concentration molaire en HF de la solution de sous-gravure ; et R_d et R_r les résistances de diffusion de réaction, respectivement, définies par des relations d'Arrhenius :

$$R_d = \frac{3\pi\sqrt{Rh}[AlAs]}{\sqrt{2}D_0} \exp\left(\frac{E_{a,d}}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

avec $[AlAs]$ la concentration molaire en AlAs ; D_0 le coefficient de diffusion de température infinie ; $E_{a,d}$ l'énergie d'activation associée à la diffusion du HF ; k_B : la constante de Boltzmann et T la température de la solution.

$$R_r = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{E_{a,r}}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

avec A : la constante d'Arrhenius et $E_{a,r}$: l'énergie d'activation associée à la réaction de gravure.

Tous ces modèles ne prédisent pas la chute de la vitesse de sous gravure pour des épaisseurs plus faibles que l'épaisseur optimale. Cette chute est associée à l'apparition de résidus solides d'arsenic sur les bords du canal. Ces résidus pourraient alors créer une barrière de diffusion limitant l'accès au front de gravure.

Toutes ces équations s'accordent sur le fait que la vitesse de gravure dépend fortement de la température de la solution au travers de la relation d'Arrhenius. Ce résultat a été vérifié par van Niftrik et al. (voir Figure 1.9 [van Niftrik 2007]).

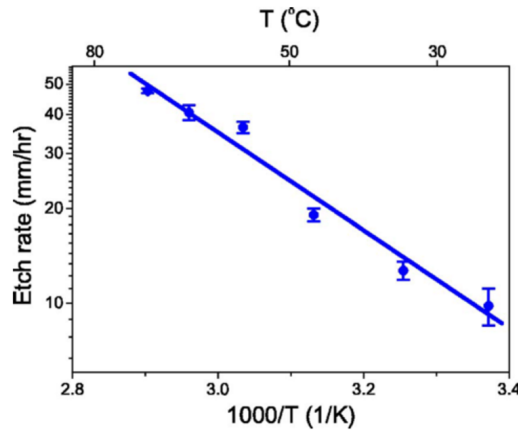


FIGURE 1.9 – Vitesse de sous-gravure d'une couche d' $AlAs_{0.98}P_{0.02}$ de 10 nm d'épaisseur en fonction de la température d'une solution HF 20% vol. [van Niftrik 2007].

Ils ont ainsi démontré que la vitesse de gravure suivait l'équation :

$$V_e = V_{e,O} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

avec $V_{e,O}$, la vitesse de sous-gravure à température infinie et E_a l'énergie d'activation globale (réaction et diffusion).

Ces différentes équations prédisent aussi une accélération de la vitesse de sous-gravure lorsque la courbure appliquée aux couches est plus importante. Cette courbure était tout d'abord appliquée par le dépôt et le recuit d'une cire résistante au

HF (appelée cire Black Wax Apiezon W®) [Yablonovitch 1987]. Ensuite, le développement de techniques de transfert sur un support mécanique souple a permis l'application d'une courbure maîtrisée à la couche soulevée.

Grâce à cette maîtrise de la courbure, Voncken et al. [Voncken 2002] ont démontré que la vitesse de sous-gravure d'une couche sacrificielle d' $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ de 5 nm d'épaisseur à 50 °C suivait une dépendance $1/\sqrt{R}$ (voir Figure 1.10). D'après cet article, un rayon de courbure compris entre 10 et 20 mm semble permettre une nette accélération de la sous-gravure sans abîmer la couche soulevée.

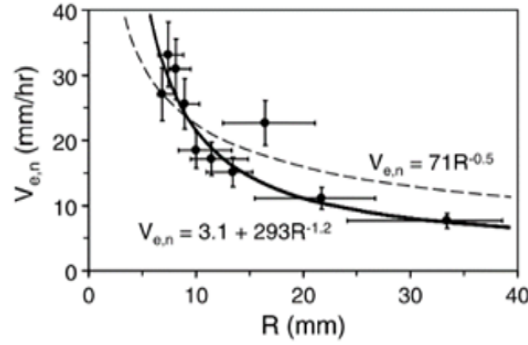


FIGURE 1.10 – Vitesse de sous-gravure d'une couche sacrificielle d' $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$ de 5 nm d'épaisseur à 50 °C en fonction du rayon de courbure appliqué [Voncken 2002].

Les vitesses de sous-gravure obtenues en optimisant tous ces facteurs peuvent atteindre quelques dizaines de millimètres par heure [van Niftrik 2007] ce qui représente des vitesses compatibles avec une industrialisation du procédé.

De toutes ces études, on peut conclure qu'il est nécessaire d'obtenir une épaisseur de couche sacrificielle comprise entre 5 et 10 nm pour être dans la gamme des épaisseurs optimales, la température et la courbure des couches supérieures pouvant être de très fortes accélératrices de la vitesse de sous-gravure.

1.5.1.3 Report de couches sur un support mécanique

Le report sur un support mécanique, appelé superstrat dans la suite, fait partie des briques technologiques importantes du procédé ELO. Plusieurs approches ont été envisagées afin de pouvoir manipuler des couches minces cristallines. La première approche consiste à laisser flotter la couche soulevée dans la solution de sous-gravure puis à la reporter sur un autre superstrat (saphir, autres semi-conducteurs ou simple support mécanique) [Jeong 2008, Cheng 2013]. Le plus gros problème de cette approche est la manipulation de couches très minces (généralement quelques micromètres) de semi-conducteurs qui sont très fragiles. De plus, il n'est pas possible

d'appliquer un rayon de courbure à l'aide d'une action mécanique lors du soulèvement.

Les premiers soulèvements par le procédé ELO ont été réalisés en utilisant un dépôt épais d'une cire résistante au HF (Black Wax Apiezon W®) comme support [Yablonovitch 1987]. Cette cire peut aussi servir de moyen de collage pour reporter la structure complète sur un support souple [Schermer 2000]. Récemment, cette technique a été améliorée en utilisant un tampon de polydiméthylsiloxane comme support et est maintenant dénommée « Transfer Stamp Printing-TSP » [Meitl 2006, Yoon 2010, Choi 2014, Kim 2016, Geum 2016]. Le principal avantage de cette technique est de pouvoir reporter les composants sur n'importe quel superstrat final. Le désavantage de cette technique est la nécessité de réaliser un second report compliquant la manipulation des couches minces.

Une autre approche consiste à déposer une couche de plusieurs dizaines, voire centaines, de micromètres de métal par électroplaquage [Youtsey 2012, Wu 2014]. Le métal utilisé doit être résistant au HF. Cette technique nécessite de bien maîtriser le dépôt de couches métalliques épaisses (uniformité de l'épaisseur, contrainte résiduelle faible).

Enfin, la dernière approche, qui est la plus utilisée actuellement, est le report sur un support définitif avant soulèvement. Le report généralement utilisé est un collage or-or par thermocompression sur un superstrat de polymère souple métallisé [Lee 2010, 2015, Moon 2016]. Le superstrat utilisé est à base de polyimide ou de polyéthylène téréphthalate. Un report sur un superstrat rigide a aussi été utilisé soit par un collage métallique [Kim 2017b,a], soit par collage direct [Kim 2017c]. Le choix fait dans ce projet a été d'utiliser un collage définitif. Les défis techniques pour réaliser ce transfert seront développés plus en détail dans le chapitre dédié.

1.5.1.4 Réutilisation du substrat

Cette étape qui rend le procédé ELO le plus intéressant est certainement celle pour laquelle le plus petit nombre d'études est disponible dans la littérature. Il y a en effet quelques obstacles à surmonter pour la rendre faisable techniquement et à un coût raisonnable. L'objectif étant de retrouver une surface de très bonne qualité de type « epi-ready » afin de redémarrer l'épitaxie. Comme annoncé précédemment, l'utilisation d'une étape de polissage mécanique est à proscrire pour garder un coût compétitif.

Un dépôt marron a été observé par plusieurs auteurs après le procédé de lift-off. La première publication faisant mention de ce dépôt est celle de van Niftrik et al. [van Niftrik 2007]. Smeenk et al. [Smeenk 2012] attribueraient ce dépôt à de l'arsenic qui s'oxyde lorsqu'il est laissé à l'air libre.

La Figure 1.11 présente les formes que prend ce dépôt à plusieurs échelles. On peut remarquer qu'il est visible à l'œil nu et qu'il se présente sous la forme d'un tapis de particules qui augmente la rugosité de la surface. La microscopie à force atomique (AFM, Figure 1.11.c)) permet de déterminer la rugosité de la surface qui est alors bien supérieure à celle d'un wafer adapté pour l'épitaxie.

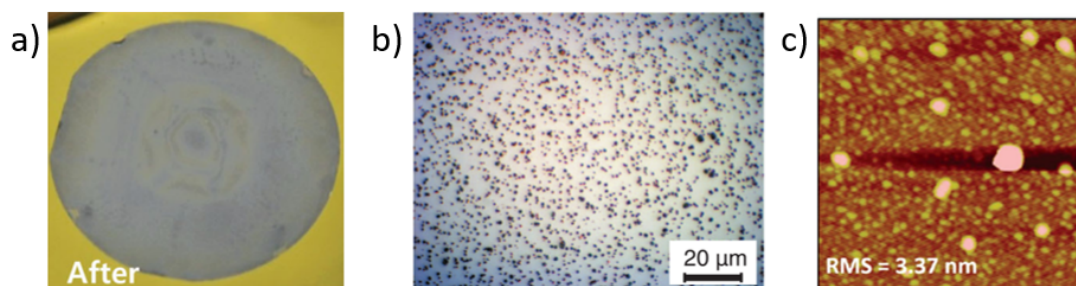


FIGURE 1.11 – Dépôt solide observé à la surface d'un substrat de GaAs après un procédé ELO : a) par microscopie optique, b) par microscope électronique, c) par AFM [Lee 2014].

Wu et al. [Wu 2014] ont démontré que l'utilisation d'un solvant (principalement l'acétone) en remplacement de l'eau diminuait l'épaisseur du dépôt. Ce résultat pourrait être dû à la passivation de la surface de GaAs par l'acétone, ralentissant ainsi la gravure du GaAs. Il pourrait aussi s'agir d'une meilleure évacuation des produits de la sous-gravure lorsque l'acétone est utilisée comme « média ». Van Niftrik et al. [van Niftrik 2007] ont remarqué que le dépôt pouvait être supprimé en frottant mécaniquement avec un coton tige. Après avoir frotté la surface, ils retrouvent une surface peu rugueuse. Cela montre bien que ce dépôt est principalement composé de particules et n'est pas dû à une rugosification de la surface sous l'action de la solution chimique.

Plusieurs études ont utilisé une étape de polissage mécano-chimique afin de supprimer le dépôt et retrouver une surface de GaAs peu rugueuse [Bauhuis 2010, Youtsey 2012]. De bons résultats ont été obtenus avec cette technique mais une étape de polissage mécanique est à éviter pour satisfaire au cahier des charges industriel.

On notera aussi l'utilisation d'un autre type de couche sacrificielle par Cheng et al. [Cheng 2013], réalisée en AlInP qui peut se graver dans une solution de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$. La réaction de sous-gravure ne produit pas de composés rendant la surface du substrat rugueuse. Cependant, ce type de gravure est difficile à utiliser sur InP car ce dernier est très réactif à la gravure HCl ainsi que les différents composés phosphorés [Adachi 1981].

Une autre approche qui semble plus intéressante est l'utilisation de couches de protection permettant la gravure sélective envers le substrat et l'utilisation de plu-

sieurs solutions chimiques successives [Lee 2012, 2014]. Cette approche, ainsi que les solutions chimiques et leur impact sur la surface des substrats, sera abordée plus en détail dans le chapitre dédié.

1.5.2 Le procédé ELO dans la filière InP

À ce jour, peu d'études montrant la réalisation du procédé ELO sur substrat d'InP sont relevées dans la littérature. Ceci pourrait provenir du choix difficile de la couche sacrificielle. Les matériaux en accord de maille sur InP les plus courants sont les ternaires $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ et $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$, ainsi que les quaternaires AlInGaAs et InGaAsP .

La plupart des structures actives, visant des applications en optoélectronique, réalisées en accord de maille sur InP nécessitent l'utilisation de deux ou plus des matériaux couramment utilisés. Il est alors très difficile de trouver une solution qui permette de graver le matériau qui compose la couche sacrificielle sans attaquer les matériaux de la couche active ou bien le substrat lui-même. Pour contourner ce problème plusieurs méthodes ont été envisagées.

La première approche qui a été envisagée était de protéger les bords de l'hétérostructure à soulever lors de la gravure. Bailey et al. [Bailey 1993] utilisent, par exemple, la cire qui sert de support lors du lift off pour protéger les bords de la structure, celle-ci étant composée d'InP et d'InGaAs et la couche sacrificielle d'InGaAs et la sous-gravure étant réalisée par une solution $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$. Cependant, cette méthode complexifie le procédé de fabrication tout en augmentant la perte de surface utile à cause du procédé de double gravure de mésas nécessaire pour protéger les couches actives et accéder à la couche sacrificielle.

Plus récemment, O'Callaghan et al. [O'Callaghan 2017] ont réalisé le soulèvement de structures uniquement composées d'InP en utilisant une couche sacrificielle d'InGaAs ou d'InAlAs en accord de maille gravée par FeCl_3 . Les vitesses de gravures obtenues restent cependant assez faibles (environ $1\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$) et ne peuvent pas être augmentées en chauffant la solution car la sélectivité diminue fortement avec l'augmentation de la température.

L'autre solution qui peut alors être envisagée est l'utilisation de matériaux tels que AlAs ou AlGaAs en désaccord de maille avec InP mais permettant une sous-gravure avec une forte sélectivité. Cette solution va cependant entraîner la création d'un nombre important de défauts structuraux dans les couches actives à cause de la relaxation des contraintes associés à ce désaccord de maille. Une couche d'AlAs ou d'AlGaAs est en effet très fortement contrainte en tension sur un substrat d'InP (désaccord de maille de 3,6%).

Avec cette approche, Schumacher et al. [Schumacher 1989] ont fabriqué des pho-

todiodes par le procédé ELO. L'épaisseur de la couche sacrificielle d'AlAs était de 5 nm. Les performances de ces photodiodes étaient comparables à celles obtenues avec la même structure sans couche sacrificielle. Cependant, une augmentation du courant d'obscurité est reportée certainement due à une forte densité de dislocations dans la structure, liée à la relaxation de la couche sacrificielle d'AlAs.

On pourra noter le travail de Lee et al. [Lee 2010] qui ont étudié des cellules solaires avec une jonction Schottky ITO/InP, réalisées via le procédé ELO avec une couche sacrificielle d'AlAs de 10 nm d'épaisseur. Les performances des cellules solaires ainsi obtenues étaient comparables à celles des cellules solaires références mais restaient relativement basses pour des cellules d'InP (15% d'efficacité contre 22% pour les meilleures cellules fabriquées en InP [Keavney 1990]). Le courant d'obscurité était, aussi, beaucoup plus important pour les cellules réalisées par ELO (de 17 à 126 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Plus récemment, Fan et al. [Fan 2016] ont présenté des photodiodes InGaAs réalisées par le procédé ELO. Une couche sacrificielle d'AlAs de 4 nm d'épaisseur a été utilisée. Il est mentionné qu'aucun défaut n'est visible sur les images TEM de la couche épitaxiée. La vitesse de sous-gravure est d'un peu plus de 2 mm/h dans une solution HF 17% à 45 °C. Les performances des photodiodes ainsi réalisées sont très bonnes avec, notamment, un taux de conversion de 100% à une longueur d'onde de 1300 nm et un courant d'obscurité très faible (4 nA). Les surfaces soulevées sont quant à elles assez faibles ($4 \times 10 \text{ mm}^2$), cette limitation de la surface pouvant être due à une épaisseur trop faible de la couche sacrificielle.

Récemment, une étude plus approfondie sur la fabrication d'InGaAs sur isolant (InGaAs on Insulator) a été réalisée par Kim et al. [Kim 2017c]. C'est la première étude montrant la relaxation des couches d'AlAs sur InP pour le procédé ELO. Ils ont ainsi démontré que pour des épaisseurs supérieures à 5 nm, les couches d'AlAs sont fortement défectueuses. La couche d'AlAs de 5 nm présentant, elle aussi, des dislocations visibles au TEM et une rugosification de la surface visible sur les images AFM. Le procédé ELO, en lui-même, était réalisé en pré-découpant des vignettes (de $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$ à $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$) de la couche d'InGaAs épitaxiée au-dessus de l'AlAs puis en les collant sur un substrat de Si par l'intermédiaire d'une couche isolante (Ti_2O_3). Les couches reportées avec des épaisseurs d'AlAs de 5 et 10 nm montrent alors de plus faibles mobilités que celles crues au-dessus de couches d'AlAs de 1 et 2 nm d'épaisseur.

Un autre point important relevé est la dépendance de la vitesse de sous-gravure avec l'épaisseur de la couche d'AlAs. La vitesse la plus élevée est obtenue avec des couches d'AlAs de 10 nm d'épaisseur (Figure 1.12.a). Il apparaît donc que sur InP, il est important d'obtenir des couches assez épaisses pour réaliser l'ELO à des vitesses élevées. Cette étude révèle aussi que l'ajout de solvants pour remplacer

l'eau dans la solution n'augmente pas la vitesse de sous-gravure mais au contraire la diminue (Figure 1.12.b). Ce phénomène, à l'opposé de ce qui est observé sur GaAs, est attribué à une différence de mouillage de la solution HF sur les surfaces d'InP hydrophiles et de GaAs hydrophobes. L'ajout de solvant n'a donc pas d'impact sur le mouillage de la surface du canal par la solution de gravure. Le ralentissement est alors associé à la passivation du front de gravure par le solvant.

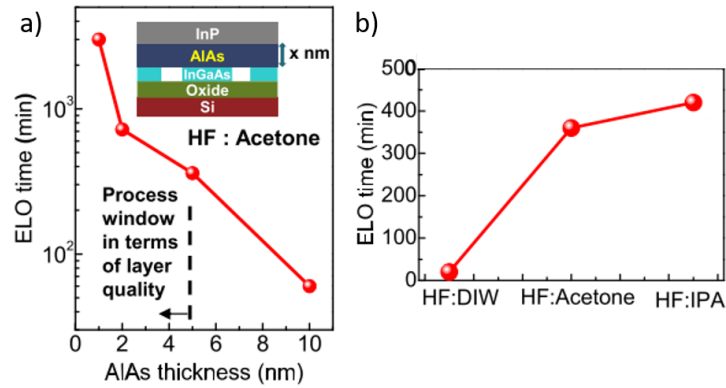


FIGURE 1.12 – Résultats marquants de l'étude de Kim et al [Kim 2017c] : a) temps de gravure nécessaire pour soulever les couches d'InGaAs en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle d'AlAs et b) vitesse de gravure d'une couche d'AlAs de 5 nm d'épaisseur avec différents « médias » utilisés pour la solution HF.

Il y a donc deux enseignements importants à tirer de cette étude : il faut viser des épaisseurs de couche sacrificielle assez élevées (>5 nm) tout en conservant une bonne qualité cristalline. L'utilisation d'un solvant ne semble pas être un bon moyen d'accélération de la sous-gravure sur substrat d'InP.

Comme on a pu le voir, la littérature sur le procédé ELO dans la filière InP est moins riche que sur GaAs. Ce projet se propose donc de développer de nouvelles méthodes de fabrication pour affiner ce procédé sur InP.

1.5.3 Intérêt des cellules en couches minces cristallines sous concentration

L'intérêt d'utiliser des cellules solaires à base d'alliages en couches minces monocristallines n'est pas seulement économique. En effet, les zones actives sont rapprochées du contact en face arrière comparativement à une cellule fabriquée de façon monolithique sur un substrat. Ceci pourrait permettre d'offrir plusieurs avantages particulièrement intéressants pour le CPV :

- Amélioration du contact électrique en face arrière
- Amélioration de la gestion thermique de la cellule

— Augmentation des performances par confinement optique

La première assertion est surtout vraie lorsque la cellule du bas est réalisée sur un substrat d'InP. En effet, les cellules sont généralement crûes sur des substrats p+ et il est assez difficile d'obtenir de bons contacts sur un tel substrat d'InP alors qu'un substrat de GaAs ou Ge, dopé de la même manière, est plus simple à contacter. Dans le cas des cellules InGaAs en couches minces, il est possible de remplacer l'InP dopé p+ par une couche d'InGaAs dopée p+ qui est beaucoup plus simple à contacter. Une faible résistance de contact est principalement intéressante lors du fonctionnement de la cellule sous haute concentration, les densités de courant atteignant plusieurs A.cm^{-2} .

Le second point provient du fait que, théoriquement, il est possible de choisir n'importe quel superstrat pour venir remplacer le substrat d'InP. On peut alors envisager de choisir un superstrat possédant une conductivité thermique supérieure à l'InP qui est de $68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [AZoM 2013]. Les métaux en général peuvent offrir des conductivités thermiques supérieures à $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le choix du bon superstrat pourra ainsi permettre d'améliorer la dissipation de la chaleur pendant le fonctionnement de la cellule.

Le dernier point est lié à l'amélioration des performances de la cellule en elle-même. Dans une structure avec un substrat massif, une partie des photons ré-émis seront absorbés dans le substrat, et donc relativement loin de la jonction p-n. Dans le cas d'une structure mince avec un contact métallique face arrière hautement réfléchissant, ces photons seront réabsorbés dans la région d'intérêt de la cellule solaire augmentant ainsi le facteur de piégeage optique de la cellule.

1.6 Objectifs du présent projet

L'objectif du projet est donc de développer le procédé ELO sur un substrat d'InP en mettant au point une nouvelle couche sacrificielle adaptée à ce substrat : un super-réseau contraint AlAs/InAlAs, pour la réalisation de cellules solaires InGaAs sur un support hôte.

Le prochain chapitre concernera l'optimisation de la croissance épitaxiale par MBE d'un tel super-réseau pour en limiter les défauts structuraux de relaxation afin d'obtenir des couches sacrificielles d'épaisseur supérieure à 5 nm peu défectueuses et avec une concentration en Al la plus élevée possible. Les défauts de relaxation d'un tel super-réseau contraint en tension seront étudiés par cartographie de photoluminescence, microscopie à force atomique et par microscopie électronique en transmission.

Le chapitre suivant s'attachera à déterminer les facteurs impactant la vitesse de

sous-gravure de ce super-réseau dans une solution HF, avec pour objectif d'obtenir des vitesses de sous-gravure supérieures à 1 mm/h.

Le quatrième chapitre décrira les procédés de report et de soulèvement réalisés afin de fabriquer des cellules solaires InGaAs en couches minces cristallines via le procédé ELO. Le comportement de ces cellules sous-concentration sera aussi étudié.

Finalement, le dernier chapitre concernera la reprise d'épitaxie pour le recyclage des substrats d'InP ayant subi une étape de report et de soulèvement de couches minces cristallines. L'objectif étant d'éviter toute étape de polissage mécanique.

Chapitre 2

Croissance de super-réseaux AlAs/InAlAs sur InP

2.1 Introduction

Ce premier chapitre expérimental se concentrera sur le développement d'une couche sacrificielle adaptée aux substrats d'InP et permettant le détachement de structures actives composées d'InGaAs et d'InP. Comme on a pu le voir précédemment, il est difficilement envisageable d'utiliser l'InGaAs (couche active), l'InP (substrat) ou l'InAlAs (trop faible sélectivité de gravure) comme couche sacrificielle. Ce chapitre va donc être consacré au développement d'une couche sacrificielle à base d'AlAs. Cette couche pouvant être, soit une couche d'AlAs simple, soit un super-réseau comportant des couches d'AlAs contraintes en tension et des couches d'InAlAs en accord de maille sur un substrat d'InP. Ce super-réseau devrait permettre d'augmenter l'épaisseur de la couche sacrificielle avant relaxation. Comme précisé précédemment, l'objectif est d'obtenir des couches suffisamment épaisses (entre 5 et 10 nm) avec une composition globale en aluminium la plus élevée possible. La première partie sera donc consacrée aux calculs théoriques des épaisseurs critiques de relaxation plastique d'une couche d'AlAs et d'un super-réseau (ou SL pour superlattice en anglais) AlAs/InAlAs crûs sur InP en se basant sur des modèles théoriques existants. L'InAlAs est l'alliage accordé en maille (ou LM pour lattice matched en anglais) sur InP de composition $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$. Il sera noté InAlAs LM dans la suite de ce manuscrit. Ensuite, les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude du système seront présentées, puis différents paramètres de composition et de conditions de croissance de la couche sacrificielle seront étudiés afin d'obtenir une couche sacrificielle conduisant au minimum de défauts structuraux. Finalement, les performances d'une cellule solaire test crûe au-dessus d'un super-réseau optimisé seront présentées afin de vérifier l'impact de ce type d'hétérostructure sur celles-ci.

2.2 État de l'art sur la croissance de super-réseaux à base d'AlAs sur substrat d'InP

Pour ce qui est de la croissance de couches simples d'AlAs, Hwang et al. [Hwang 1991] ont rapporté l'apparition de défauts dans les couches d'AlAs crûes sur InP à partir de 4 nm d'épaisseur. Cette épaisseur reste faible et en dehors de la gamme visée dans le cadre de notre étude (5-10 nm). Afin de pouvoir obtenir des couches plus épaisses et de les comparer à des couches simples d'AlAs, il a été décidé d'étudier la croissance de super-réseaux à base d'AlAs/InAlAs LM.

Deux études réalisées sur l'épitaxie de super-réseaux à base d'AlAs sont particulièrement intéressantes dans le cadre de ce projet [Ohnoki 1998, Hall 2000]. Ces deux études avaient pour but principal de réaliser l'oxydation latérale de couches de semi-conducteur III-V épitaxiées sur InP afin de réaliser le confinement de courant pour la fabrication de lasers VCSEL. L'oxydation de l'InAlAs LM sur InP est relativement lente et nécessite des procédés à températures élevées qui peuvent endommager les structures à base d'InP. Pour contourner ce problème les auteurs ont utilisé deux approches différentes.

Ohnoki et al. [Ohnoki 1998] ont utilisé un super-réseau composé de trois couches d'AlAs de 5 nm d'épaisseur et de deux couches d'InAlAs LM de 1 nm afin de réduire le nombre de défauts de relaxation dus à la différence de paramètre de maille entre AlAs et InP. Ils ont comparé ces résultats avec une couche d'AlAs de 15 nm d'épaisseur. Ils rapportent une nette diminution du nombre de défauts visibles (observations par AFM et TEM), ce qui paraît surprenant au vue des épaisseurs utilisées. Ces couches ont pu être oxydées à une vitesse similaire à celle de couches d'AlAs sur GaAs.

Hall et al. [Hall 2000] ont quant à eux choisi d'utiliser un super-réseau composé de couches d'AlAs et de couches d'InAs d'épaisseurs équivalentes (2 à 4 nm). L'utilisation d'InAs devant permettre de compenser la contrainte de la couche d'AlAs et ainsi former une structure stable. La structure est stable pour des épaisseurs totales allant jusqu'à 200 nm si la température de croissance est limitée aux alentours de 350 °C. Pour des températures plus élevées, la surface se dégrade au bout de quelques alternances AlAs/InAs. L'étude de l'oxydation de ces super-réseaux montre qu'une oxydation plus rapide qu'avec un alliage InAlAs LM peut être obtenue.

Ces deux études montrent bien le potentiel des super-réseaux, à la fois pour accélérer une réaction chimique latérale comparativement à l'InAlAs LM seul et pour conserver des matériaux de bonne qualité structurale. L'étude de Hall et al. montre aussi l'importance de la température de croissance sur la qualité structurale finale du super-réseau.

Afin de mieux appréhender le cas du super-réseau contraint impliqué dans cette étude, il est nécessaire de rappeler quelques bases relatives à la croissance et à la relaxation plastique d'une couche contrainte en raison du désaccord de maille avec le substrat sur lequel elle est épitaxiée.

2.3 Relaxation des couches contraintes et calcul des épaisseurs critiques

Lorsque le paramètre de maille d'une couche épitaxiée a_e est différent de celui du substrat a_s , son paramètre de maille dans le plan ($a_{//}$) va s'adapter à celui du substrat conduisant à une déformation élastique de la maille de celle-ci (Figure 2.1). Cette croissance est dite pseudomorphique.

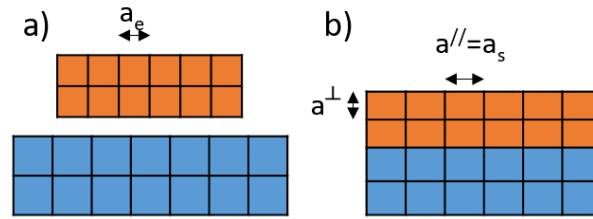


FIGURE 2.1 – Représentations schématiques : a) d'une couche ayant un paramètre de maille plus faible que celui du substrat et b) de l'adaptation de son paramètre de maille dans le plan à celui du substrat et de sa déformation élastique qui l'accompagne : étape de la croissance dite pseudomorphique.

Cette déformation élastique va cependant conduire à l'accumulation d'une énergie de contrainte E_f dans la couche épitaxiée qui va être proportionnelle au carré du désaccord de maille f avec $f = \frac{a_s - a_e}{a_e}$ et à l'épaisseur de la couche h .

Cette énergie de contrainte accumulée par unité de surface est définie par [O'Reilly 1989] :

$$E_f = 2G \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} * f^2 * h \quad (2.1)$$

avec G le module de cisaillement et μ le coefficient de poisson de la couche épitaxiée.

Il est cependant observé que cette énergie de contrainte va être relaxée au-delà d'une épaisseur dite critique à partir de laquelle, pour des désaccords de maille relativement faibles (typiquement inférieurs à 2%), à travers la formation de dislocations à l'interface entre le substrat et la couche contrainte. Ces dislocations sont appelées « dislocations de désaccord de maille » ou misfit dislocations en anglais). Une énergie

E_{dis} est néanmoins requise pour introduire une telle dislocation. Si $E_f \leq E_{dis}$, la couche contrainte croît avec une maille déformée sans création de défauts structuraux (c'est l'étape de la croissance dite pseudomorphique). Quand $E_f > E_{dis}$, la couche va relaxer la contrainte par la création de dislocations de désaccord de maille (voir Figure 2.2.a) Ces dislocations d'interface vont s'accompagner de dislocations montantes (threading dislocations en anglais) dans la couche elle-même (voir Figure 2.2.b) et dans les couches supérieures dans le cas d'une hétérostructure.

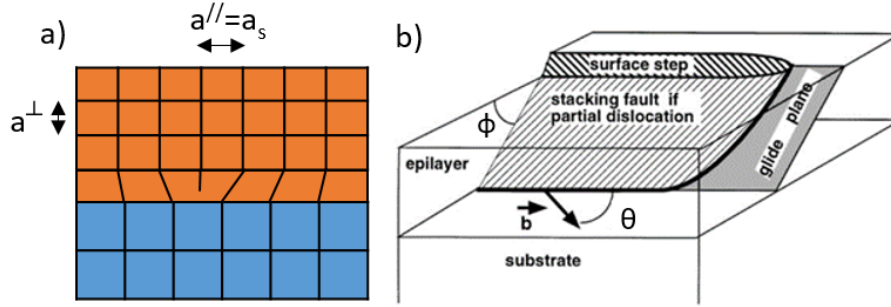


FIGURE 2.2 – Représentations schématiques : a) d'une dislocation de désaccord de maille à l'interface entre la couche épitaxiée et le substrat, et b) une dislocation de désaccord de maille se poursuivant par une dislocation montante se propageant dans la partie supérieure de la couche jusqu'à sa surface [Boucherif 2010]. Les dislocations de désaccord de maille sont définies par leur vecteur de burgers \vec{b} , qui est défini par leur norme b , l'angle θ entre le vecteur \vec{b} et la ligne de dislocation et l'angle Φ entre le plan d'interface et le plan de glissement, 111 ($54,7^\circ$ dans la structure zinc-blende).

Il existe donc une épaisseur critique h_c à partir de laquelle des défauts structuraux dus à la relaxation plastique seront générés dans la couche contrainte. Le premier volet de cette étude a été consacré aux calculs des épaisseurs critiques théoriques de relaxation plastique des couches d'AlAs et des super-réseaux AlAs/InAlAs LM épitaxié(e)s sur InP. Ces épaisseurs critiques théoriques sont déduites du modèle de Matthews et Blakeslee (MB) [Matthews 1974] et de ses dérivés.

2.3.1 Modèles théoriques disponibles

De nombreux modèles ont été développés entre les années 1970 et 1990 pour définir l'épaisseur critique d'une couche monocristalline crûe par épitaxie en désaccord de maille sur un substrat donné. Le plus ancien et le plus utilisé d'entre eux est donc le modèle de Matthews et Blakeslee (MB) [Matthews 1974] qui est basé sur l'équilibre thermodynamique entre l'énergie nécessaire pour créer une dislocation et l'énergie emmagasinée dans la couche contrainte. Ce modèle a montré des résultats cohérents avec les observations expérimentales pour les matériaux épitaxiés en compression et particulièrement pour des matériaux ayant un désaccord de maille relativement

faible (inférieur à 2%) avec le substrat et relaxant par des dislocations de désaccord de maille à l'interface entre la couche et le substrat [Gendry 1992a,b, Tsuchiya 1994, Gendry 1995a,b, Drouot 1996, Salviati 2002]. Généralement, les épaisseurs critiques obtenues expérimentalement (hors équilibre thermodynamique) sont supérieures à celles calculées à partir du modèle MB.

Pour ce qui est des couches contraintes en tension, les mécanismes de relaxation apparaissent plus complexes en impliquant des dislocations parfaites, des dislocations partielles associées à des micromacles, mais aussi des corrugations de surface et/ou des craquelures orientées selon l'axe [1-10] [Wagner 1993, Gendry 1995b, Salviati 2002]. La relaxation génère généralement des cracks orientés selon l'axe [1-10] [Salviati 2002] accompagnées de dislocations parfaites, de dislocations partielles et de micromacles [Wagner 1993]. Les épaisseurs critiques prédites par le modèle de MB ne sont plus les seules à considérer pour rendre compte de la relaxation plastique de ces couches [Wagner 1993, Chun 1993, Natali 2000, Salviati 2002] dès lors que le désaccord de maille est important.

Pour les couches d'AlAs contraintes en tension sur InP, D.M. Hwang a démontré au début des années 1990, à la suite de nombreuses observations expérimentales [Hwang 1991], que la relaxation plastique de ces couches se déroule suivant deux mécanismes successifs. Le premier mécanisme est l'apparition de fautes d'empilement à une épaisseur critique inférieure à celle prédite par le modèle MB. Ces fautes d'empilement sont accompagnées par deux dislocations partielles à 90° à chacune de leurs extrémités. Le deuxième mécanisme intervenant dans la relaxation de ces couches est lié à des dislocations parfaites à 60° qui remplacent progressivement les fautes d'empilement et les dislocations partielles. Ce deuxième mécanisme est associé à des épaisseurs plus importantes. À partir de ces observations, Hwang [Hwang 1995] a développé un modèle, basé sur la minimisation énergétique du modèle MB, plus adapté pour décrire la relaxation impliquant des dislocations partielles telles qu'observées dans des couches contraintes en tension. Ces équations sont valables pour des couches en tension incorporées entre deux couches en accord de maille.

Dans le cas des dislocations partielles à 90°, l'épaisseur critique h_c de la couche contrainte en tension est donnée par l'équation :

$$h_c = \frac{\left(\frac{b(1-\nu\cos^2\theta)}{4\pi f\cos\lambda(1+\nu)}\right)}{1 - \left(\frac{1}{2f\cos\lambda\sin\Phi}\right)\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\left(\frac{\gamma}{bG}\right)} \ln \frac{\alpha h_c}{2b\sin\Phi} \quad (2.2)$$

Dans le cas des dislocations parfaites à 60°, elle est donnée par l'équation :

$$h_c = \frac{b(1-\nu\cos^2\theta)}{4\pi f\cos\lambda(1+\nu)} \ln \frac{\alpha h_c}{2b\sin\Phi} \quad (2.3)$$

avec λ l'angle entre le vecteur de Burger et la direction de libération de la contrainte (i.e., la direction dans le plan d'interface perpendiculaire à la ligne de dislocation), γ l'énergie surfacique de la faute d'empilement et α un paramètre dépendant du matériau et qui représente la contribution de l'énergie de cœur (égale à 4 pour la plupart des semi-conducteurs).

On peut alors calculer les épaisseurs critiques d'une couche d'AlAs crûe sur InP selon le type de dislocations considéré : $h_c=2,8$ nm pour des dislocations partielles à 90° et $h_c=4,7$ nm pour des dislocations parfaites à 60° . On remarque que ces épaisseurs sont trop faibles pour réaliser le procédé ELO dans de bonnes conditions.

Ce modèle permet seulement de calculer l'épaisseur critique d'une couche simple. Pour pouvoir l'utiliser dans le cas de super-réseaux, il est nécessaire de l'adapter. Houghton et al. [Houghton 1990] ont ainsi utilisé le modèle MB pour l'adapter à des super-réseaux. Ce modèle permet d'obtenir une épaisseur critique, h_c qui correspond à la somme des épaisseurs des couches contraintes composant le super-réseau, $N*t_b$:

$$h_{c,t_b} = Nt_b = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi f \cos \lambda (1 + \nu)} \ln \frac{\alpha N(t_a + t_b)}{b} \quad (2.4)$$

avec t_a , l'épaisseur des couches barrières dans le super-réseau, c'est à dire l'épaisseur des couches du matériau en accord de maille (InAlAs LM dans notre cas)

En réalisant la même démarche que Houghton mais en partant du modèle de Hwang, on peut obtenir les équations adaptées au système de super-réseaux AlAs/InAlAs LM.

Dans le cas des dislocations partielles à 90° , l'équation devient 2.5 :

$$h_{c,t_b} = Nt_b = \frac{\left(\frac{b(1-\nu \cos^2 \theta)}{4\pi f \cos \lambda (1+\nu)}\right)}{1 - \left(\frac{1}{2f \cos \lambda \sin \Phi}\right)\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\left(\frac{\gamma}{bG}\right)} \ln \frac{\alpha N(t_a + t_b)}{2b \sin \Phi} \quad (2.5)$$

Dans le cas des dislocations parfaites à 60° , l'équation devient 2.6 :

$$h_{c,t_b} = Nt_b = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \theta)}{4\pi f \cos \lambda (1 + \nu)} \ln \frac{\alpha N(t_a + t_b)}{2b \sin \Phi} \quad (2.6)$$

À partir de ces équations, il est possible de calculer les deux épaisseurs de relaxation (correspondant à des dislocations partielles à 90° et à des dislocations parfaites à 60°) pour les super-réseaux AlAs/InAlAs LM en variant les différents paramètres tels que l'épaisseur des couches barrières et le nombre de périodes composant le super-réseau (N).

2.3.2 Calcul des épaisseurs critiques

Les valeurs des différentes constantes utilisées dans les équations 2.5 et 2.6 sont résumées dans le Tableau 2.1.

Constante	Unité	Valeur	Constante	Unité	Valeur
f		0,036	b	nm	0,4
ν		0,32	Φ	°	54,7
θ 90°	°	90	λ 90°	°	54,7
θ 60°	°	60	λ 60°	°	60
G	GN	32,6	γ	mJ/m ²	50
α		4			

Tableau 2.1 – Constantes utilisées pour résoudre les équations 2.5 et 2.6.

En résolvant les équations 2.5 et 2.6, par la méthode de Newton, on peut calculer l'épaisseur critique en fonction du nombre de périodes du super-réseau en fixant l'épaisseur de la couche d'InAlAs LM à 1 nm (Figure 2.3).

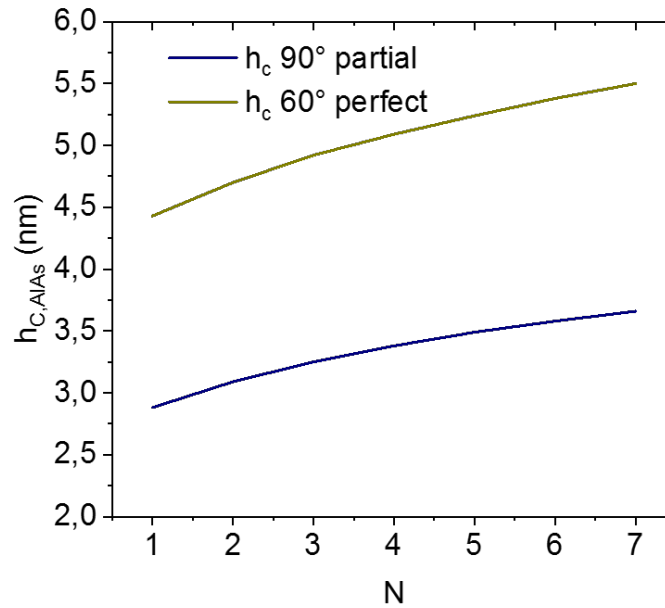


FIGURE 2.3 – Épaisseur critique totale de relaxation plastique des couches d'AlAs contraintes $h_{c,AlAs} = N.tb$ dans un super-réseau AlAs/InAlAs LM en fonction du nombre de couches d'AlAs, N , dans le super-réseau avec des barrières d'InAlAs LM de 1 nm d'épaisseur.

On pourra remarquer que l'utilisation de super-réseau permet d'augmenter l'épaisseur totale des couches d'AlAs dans le super-réseau. L'épaisseur comprise entre les deux courbes 90°partielle et 60°parfaite peut être vue comme une zone où la densité de défauts est assez faible.

Cependant, dans notre cas, il est plus important de connaître l'épaisseur critique totale du super-réseau $h_{c,SL}$ que l'on peut calculer avec l'équation 2.7 :

$$h_{c,SL} = (N - 1).t_a + N.t_b \quad (2.7)$$

On peut alors tracer l'épaisseur critique totale du super-réseau en fonction du nombre de couches d'AlAs incluses dans le super-réseau (Figure 2.4). On définit aussi la concentration globale correspondante en Al par rapport au nombre total d'éléments III dans le super-réseau, une couche d'AlAs simple ayant une concentration de 100%. Cette concentration globale [Al] est calculée selon l'équation 2.8. Rappelons que la concentration [Al] dans le cas de l'InAlAs LM est de 48%.

$$[Al] = \frac{(N - 1) * t_a * 0.48 + N * t_b}{(N - 1) * t_a + N * t_b} \quad (2.8)$$

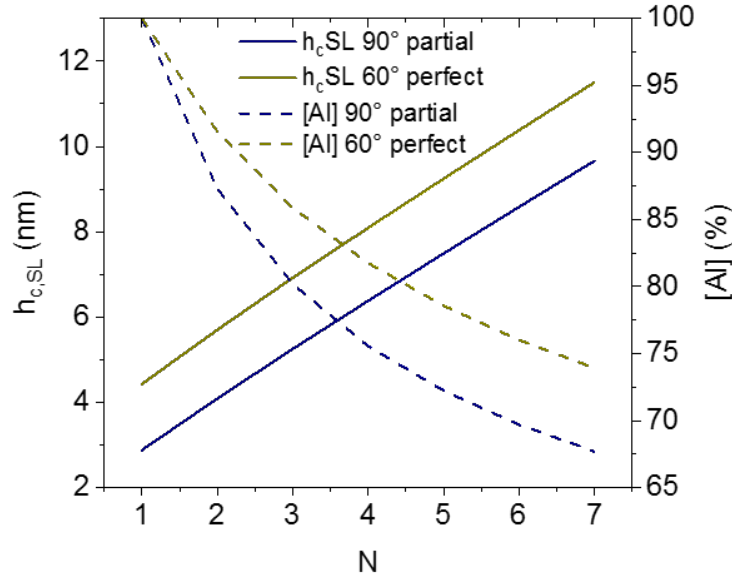


FIGURE 2.4 – Épaisseur critique totale de relaxation plastique de super-réseaux AlAs/InAlAs LM, $h_{c,SL} = (N - 1).t_a + N.t_b$ et la concentration globale en Al correspondante en fonction du nombre de couches d'AlAs dans le super-réseau avec des barrières d'InAlAs LM de 1 nm d'épaisseur.

On remarque que les super-réseaux permettent d'augmenter fortement l'épaisseur critique totale. Cependant, l'incorporation d'InAlAs LM aura, bien évidemment, tendance à diminuer la concentration globale en Al. L'utilisation d'un super-réseau comprenant trois couches d'AlAs semble intéressante étant donné que ce dernier devrait permettre d'atteindre une épaisseur critique totale supérieure à 5 nm tout en conservant une concentration en Al assez élevée (>80%).

De même, lorsque l'on augmente l'épaisseur des barrières d'InAlAs LM dans le super-réseau, l'épaisseur critique totale augmente de façon assez rapide (Figure 2.5).

Le même phénomène de diminution de la concentration en Al est aussi observé. Il apparait donc assez clairement qu'il faudra chercher un compromis entre l'épaisseur totale du super-réseau et la concentration globale en Al ce celui-ci.

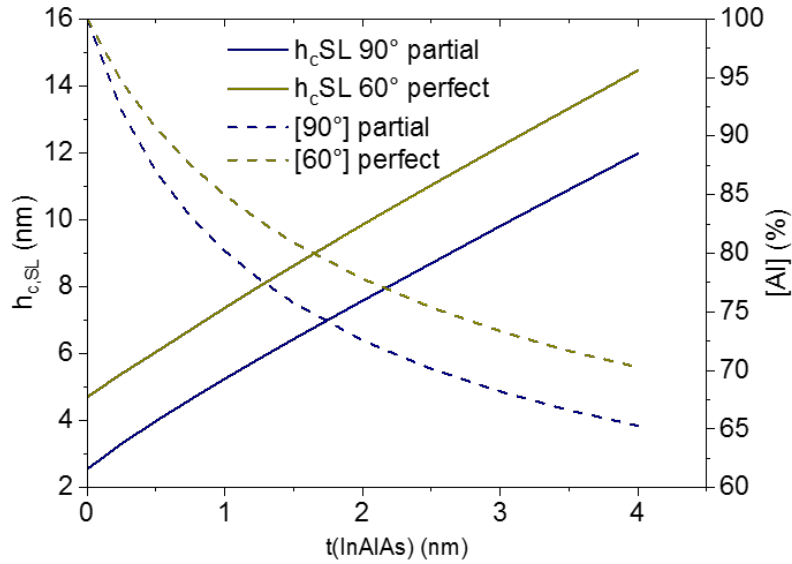


FIGURE 2.5 – Épaisseur critique totale de relaxation plastique de super-réseaux AlAs/InAlAs LM et la concentration globale en Al correspondante en fonction de l'épaisseur des barrières d'InAlAs LM avec trois couches d'AlAs dans le super-réseau.

Il est important de rappeler que tous ces calculs d'épaisseurs critiques sont réalisés à l'équilibre thermodynamique et qu'il est donc probable que les résultats expérimentaux diffèrent des valeurs obtenues par ces calculs théoriques, la croissance épitaxiale, notamment en EJM (ou MBE), étant réalisée hors équilibre thermodynamique.

Suite à ces résultats théoriques nous avons décidé de nous concentrer sur l'étude de super-réseaux comportant trois couches d'AlAs de différentes épaisseurs et les barrières étant composées d'InAlAs LM de 1 nm d'épaisseur. Ces super-réseaux seront comparés avec des couches d'AlAs simples, l'ensemble des structures étant crûes sur un substrat d'InP.

2.4 Méthodes expérimentales

Dans cette partie, la technique d'épitaxie utilisée pour l'élaboration des couches de matériaux III-V sera présentée. Ensuite les techniques de caractérisation de ces couches telles que la microscopie à force atomique, la photoluminescence et la microscopie électronique par transmission seront présentées dans les parties dédiées.

2.4.1 Épitaxie par jets moléculaires

La technique d'épitaxie des semi-conducteurs III-V disponible à l'INL est l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy en anglais). L'épitaxie par jets moléculaires a été développée dans les années 1970 [Cho 1975]. Cette technique permet la croissance de couches minces monocristallines sur un substrat monocristallin à l'intérieur d'une chambre placée sous ultra-vide (1×10^{-9} à 5×10^{-11} torr). Les éléments des matériaux à épitaxier sont, soit sublimés (source solide), soit évaporés (source liquide) à partir de cellules à effusion chauffées par un filament. Les flux moléculaires ou atomiques ainsi obtenus sont directionnels et arrivent sur le substrat qui est porté à une température adéquate pour la croissance des matériaux désirés (Figure 2.6).

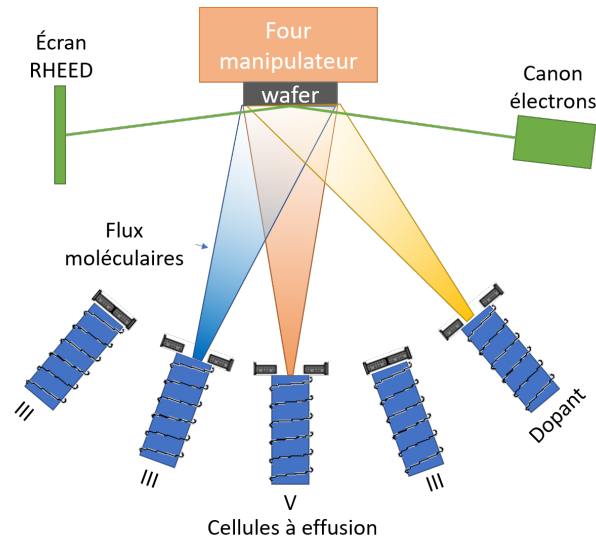


FIGURE 2.6 – Schéma de principe d'un réacteur MBE pour l'épitaxie de semi-conducteurs III-V.

Dans le cas des matériaux III-V, les flux des matériaux V sont moléculaires (As_2 , As_4 ou P_2) alors que les flux des matériaux III sont atomiques. La température de croissance (température du substrat) doit être inférieure à la température d'évaporation congruente T_{ec} du composé III-V à faire croître. Cette température est définie comme étant la température maximum pour laquelle les évaporations de l'élément III et de l'élément V sont encore égales (et relativement faibles puisque le coefficient d'incorporation, souvent appelé coefficient de collage, de l'élément III est considéré comme étant égal à 1 en dessous de T_{ec}). T_{ec} peut être définie dans des conditions de Knudsen (à l'équilibre) ou dans des conditions de Langmuir (évaporation libre). Au-delà de T_{ec} , l'élément III et l'élément V vont s'évaporer, et ce d'autant plus que la température augmentera, avec cependant une évaporation plus élevée de l'élément V, conduisant ainsi à la formation de gouttes d'élément III.

La température de croissance devra donc être inférieure à la T_{ec} (dans les conditions de Langmuir) des composés III-V considérés qui sont données comme étant : voisine de 900 °C pour AlAs [Shchukin 2004] proche de 630 °C pour GaAs [Foxon 1973, Heyn 2015, Spirina 2018], dans la gamme 360-410 °C pour InAs [Shchukin 2004, Kanjanachuchai 2013], voisine de 365 °C pour l'InP [Shchukin 2004]. La croissance est ainsi plus difficile au-dessus de T_{ec} , bien que possible, dans une certaine mesure, car réalisée sous flux d'éléments V, ce qui permet d'augmenter « artificiellement » cette valeur de T_{ec} . Par exemple, la croissance de l'InP est généralement réalisée sous un flux de P₂ à des températures comprises entre 470 °C et 520 °C.

Les éléments de type V sont généralement en excès par rapport aux éléments de type III et ne sont donc incorporés que partiellement afin d'assurer la stœchiométrie de l'alliage III-V épitaxié. Les dopages de type n et p des matériaux épitaxiés sont réalisés, respectivement, par incorporation de silicium et de béryllium durant la croissance.

La gestion des flux est réalisée par un système de caches individuels pour chaque cellule, ainsi qu'un cache général entre les cellules et le substrat, ce qui permet une transition rapide d'un alliage à un autre et une interruption rapide de la croissance. Comme exposé précédemment, la vitesse de croissance est régie par le flux d'éléments III et est généralement dans la fourchette 0,1-1 monocouche (MC) de l'alliage III-V par seconde, ce qui représente environ 0,1 à 1 µm/h. Ces deux aspects de la technique MBE permettent aussi un très bon contrôle des épaisseurs des couches épitaxiées.

La température du substrat est contrôlée par un four situé sous le porte échantillon (molyblock). Cette température est régulée à l'aide d'un thermocouple et/ou d'un pyromètre et d'un système dit de band edge qui permet de connaître la température du substrat en mesurant le gap du matériau (InP ou GaAs dans notre cas). Finalement le réacteur sous ultra-vide permet le suivi in-situ de la croissance grâce à la technique de diffraction RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui consiste en la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante sur le substrat.

Pour caractériser l'impact du super-réseau (future couche sacrificielle) sur les couches actives, une structure test a été réalisée comme schématisé sur la Figure 2.7. Les substrats d'InP semi-isolants sont tout d'abord désoxydés in-situ dans le réacteur d'épitaxie en les chauffant sous un flux de phosphore (P₂) jusqu'à l'apparition de la reconstruction (2x4) à environ 500 °C et ils sont maintenus à cette température pendant quelques minutes. Ensuite la structure est crûe entre 470 °C et 480 °C qui est la température optimale pour la croissance de l'InP. La structure est composée d'une couche tampon d'InP d'environ 150 nm qui permet d'obtenir une surface de très bonne qualité pour la suite de l'épitaxie. Ensuite, le super-réseau est crû entre 2 couches d'InAlAs LM de 40 nm. Lorsque la température de crois-

sance du super-réseau est différente de 470 °C, la température est abaissée en rampe pendant la croissance de la première couche d'InAlAs LM puis remontée en rampe pendant l'épitaxie de la première couche d'InP. Afin de pouvoir réaliser les mesures de photoluminescence une couche de 20 nm d'InGaAs est ensuite crûe entre deux couches d'InP de 50 nm.

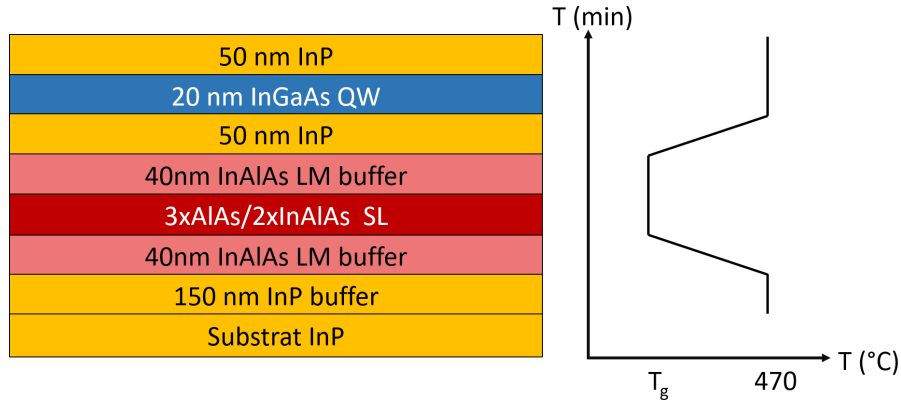


FIGURE 2.7 – Schéma de la structure test utilisée pour l'étude et l'optimisation des conditions de croissance du super-réseau et évolution de la température durant la croissance lorsque le super-réseau est crû à plus basse température.

La diffraction RHEED permet de détecter le passage d'une croissance 2D à une croissance 3D ou bien un changement de paramètre de maille à la surface. Notons que ni un passage à une croissance 3D, ni un changement de paramètre de maille n'a été observé ou mesuré lors de la croissance des différentes structures testées.

La structure est ensuite caractérisée par 4 méthodes :

- la microscopie à force atomique (AFM)
- la photoluminescence (PL)
- la microscopie par transmission électronique (TEM)

2.4.2 Mesure de la densité de défauts

La densité de défauts structuraux est le paramètre clé pour la fabrication de cellules solaires. En effet, les défauts structuraux agissent comme des centres de recombinaisons non-radiatifs qui vont diminuer les performances des cellules solaires. Cependant les cellules solaires étant tolérantes à une certaine densité de défauts, une limite haute de $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ est admise comme acceptable [Tatavarti 2010].

2.4.2.1 AFM

La microscopie à force atomique dite AFM (pour Atomic Force Microscopy) permet de mesurer de très faibles variations de hauteur à la surface de l'échantillon

en le scannant avec une pointe. Si des défauts sont présents dans les couches, ils peuvent engendrer à la surface des défauts de type sillons, crêtes ou ondulations de surface, principalement orientés selon la direction cristallographique $[1-10]$ [Gendry 1995b,a, Salviati 2002, Natali 2000]. L'AFM permet de scanner des zones allant de quelques centaines de nanomètres à 50 micromètres de côté. Le modèle d'AFM utilisé dans cette étude est un Veeco Di-CP-II utilisé en mode non-contact.

Les images AFM obtenues à la surface de la couche supérieure d'InP montrent différents types de défauts (Figure 2.8). On peut ainsi repérer des « bosses » elliptiques orientées selon la direction cristallographique $[1-10]$. Ce type de défauts est visible sur tous les échantillons présentant des défauts. On peut aussi voir un autre type de défauts, des crêtes orientées aussi selon la direction $[1-10]$. Certaines de ces crêtes se terminent par des « bosses ». Ces crêtes sont visibles sur les échantillons dont la couche sacrificielle (ScL) a été épitaxiée à une température de 470 °C.

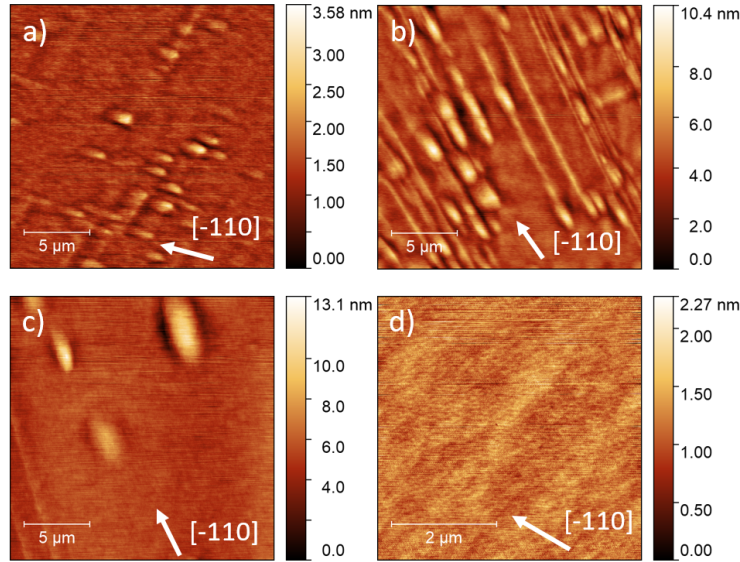


FIGURE 2.8 – Images AFM $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de la surface de la couche supérieure d'InP d'échantillons dont la couche sacrificielle (ScL) est constituée de : a) une couche de 4,8 nm d'AlAs ($T_g=400^\circ\text{C}$), b) un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 2,1 \text{ nm}/2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=470^\circ\text{C}$), c) un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm}/2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=470^\circ\text{C}$). d) Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon témoin crû sans couche sacrificielle ($T_g=470^\circ\text{C}$).

2.4.2.2 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) permet de détecter les défauts non radiatifs au sein d'un matériau semi-conducteur. Cette technique est basée sur l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction à l'aide d'un laser. Ces électrons se recombinent ensuite avec un trou, ce qui entraîne l'émission de lumière par le matériau excité et donc caractéristique de celui-ci. Le spectre de la lumière

émise présente alors un pic aux alentours du gap du matériau étudié. Si des défauts non radiatifs sont présents dans le cristal, l'intensité ré-émise sera alors beaucoup plus faible. Krawczyk et al. [Krawczyk 1996] ont démontré la possibilité de détecter des dislocations dans une couche relaxée par la méthode de cartographie de PL qui permet de scanner spatialement le matériau étudié.

Dans notre cas la cartographie de PL a été réalisée en utilisant une ligne d'excitation constituée d'un laser AlGaAs émettant à une longueur d'onde de 650 nm et d'un détecteur InGaAs. La caractérisation de défauts a été réalisée en faisant une cartographie sur une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ par incrémentation de $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ à la longueur d'onde d'émission maximale du puits quantique InGaAs (1580 nm). Ainsi, les zones présentant des défauts apparaissent comme des zones de faible intensité sur la cartographie. Comme pour l'AFM, des cartographies PL d'un échantillon fortement défectueux et une autre d'un échantillon peu défectueux sont présentées sur la Figure 2.9. Les lignes verticales visibles sur ces cartographies proviennent du système de mesure utilisé dans cette étude, le balayage étant réalisé verticalement.

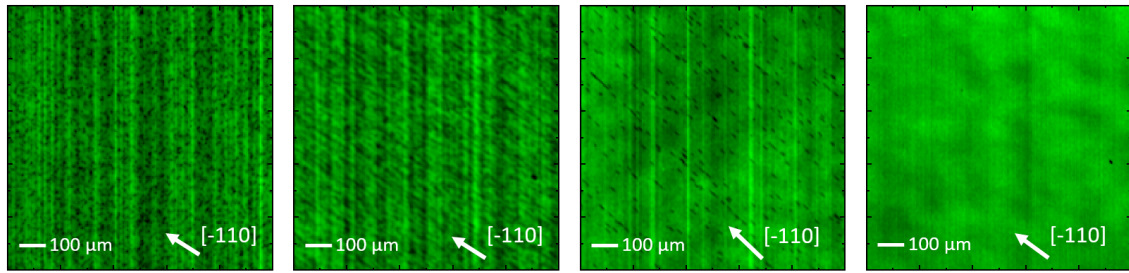


FIGURE 2.9 – Cartographies d'intensité de PL $1 \times 1 \text{ mm}^2$ du puits quantique d'InGaAs crû sur une couche sacrificielle (ScL) constituée de : a) une couche de 4,8 nm d'AlAs ($T_g=400 \text{ }^\circ\text{C}$), b) un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 2,1 \text{ nm}/2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=470 \text{ }^\circ\text{C}$), c) un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm}/2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=470 \text{ }^\circ\text{C}$). d) un échantillon témoin crû sans couche sacrificielle ($T_g=470 \text{ }^\circ\text{C}$).

Deux types distincts de défauts sont visibles sur les cartographies de PL. Le premier est composé de points noirs qui semblent alignés selon la direction $[1-10]$. Sur certains échantillons, des lignes noires sont visibles orientées, elles aussi, selon la direction $[1-10]$. Ces lignes ne sont visibles que sur les échantillons dont les super-réseaux ont été crûs à $470 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4.2.3 Comparaison des techniques de mesure des densités de défauts

Il serait assez tentant d'associer les types de défauts observés par AFM aux types de défauts observés par PL. On pourrait alors associer les « bosses » en AFM aux points noirs en PL et les crêtes aux lignes noires. Cependant, la différence d'échelle de cartographie et le fait que la couche scannée ne soit pas la même (surface d'InP pour

l'AFM contre puits quantique d'InGaAs pour la PL) nous empêchent de conclure si simplement. Néanmoins, il est possible de comparer les informations déduites des deux techniques en comparant les densités de défauts observés. Le comptage de défauts a été réalisé comme suit : Pour les images AFM une crête ininterrompue correspond à un défaut et une « bosse » à un autre défaut. De même, pour les images de PL une ligne noire ininterrompue correspond à un défaut et un point noir à un autre défaut. Les densités de défauts ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 2.2.

Échantillon	ScL (nm)	PL (/cm ⁻²)	AFM 20x20µm ² (cm ⁻²)	AFM/PL
C2074	3x2,2/2x1	5, 12.10 ⁴	1, 40.10 ⁷	2, 73.10 ²
C2077	3x1,5/2x1	3, 10.10 ⁴	6, 00.10 ⁶	1, 94.10 ²
C2377	4,8	9, 24.10 ⁴	1, 13.10 ⁷	1, 23.10 ²

Tableau 2.2 – Comparaison des densités de défauts mesurées par PL et AFM sur différents échantillons.

Les cartographies de PL présentent des densités de défauts beaucoup plus faibles que celles mesurées par l'AFM (typiquement d'un facteur 100). L'origine de cette différence sera discutée dans la section 2.7. Cependant, la même évolution est visible d'un échantillon à l'autre pour les deux techniques utilisées. La photoluminescence a été choisie pour mesurer la densité de défauts, du fait de la plus grande surface scannée et de la plus grande vitesse de mesure. On pourra remarquer que les densités de défauts mesurées par AFM sont dans la gamme 10⁶-10⁷ cm⁻², ce qui est proche de la limite de défauts acceptables pour la fabrication de cellules solaires. Il faudra donc viser des densités de défauts dans la gamme basse 10⁴ cm⁻² sur les cartographies de photoluminescence afin de respecter cette valeur limite.

On peut aussi remarquer que la couche d'AlAs de 4,8 nm d'épaisseur présente des densités de défauts élevées pour les 2 techniques. Cette densité de défauts apparaît rédhibitoire pour pouvoir utiliser ce type de couche comme couche sacrificielle.

2.5 Optimisation des paramètres de composition et des conditions de croissance du super-réseau

Afin de trouver un compromis entre épaisseur de la couche sacrificielle, composition globale en Al et nombre de défauts, cette étude s'est concentrée sur certains paramètres d'épaisseur, de composition et de croissance.

2.5.1 Épaisseur de la couche sacrificielle

Afin de vérifier l'impact de l'épaisseur des couches d'AlAs, le nombre de périodes du super-réseau a été fixé à 3 et l'épaisseur des barrières d'InAlAs à 1 nm. La Figure 2.10 montre l'évolution du nombre de défauts en fonction de l'épaisseur totale du super-réseau et en fonction de l'épaisseur des couches d'AlAs incluses dans le super-réseau ainsi que les cartographies de PL correspondant à ces échantillons.

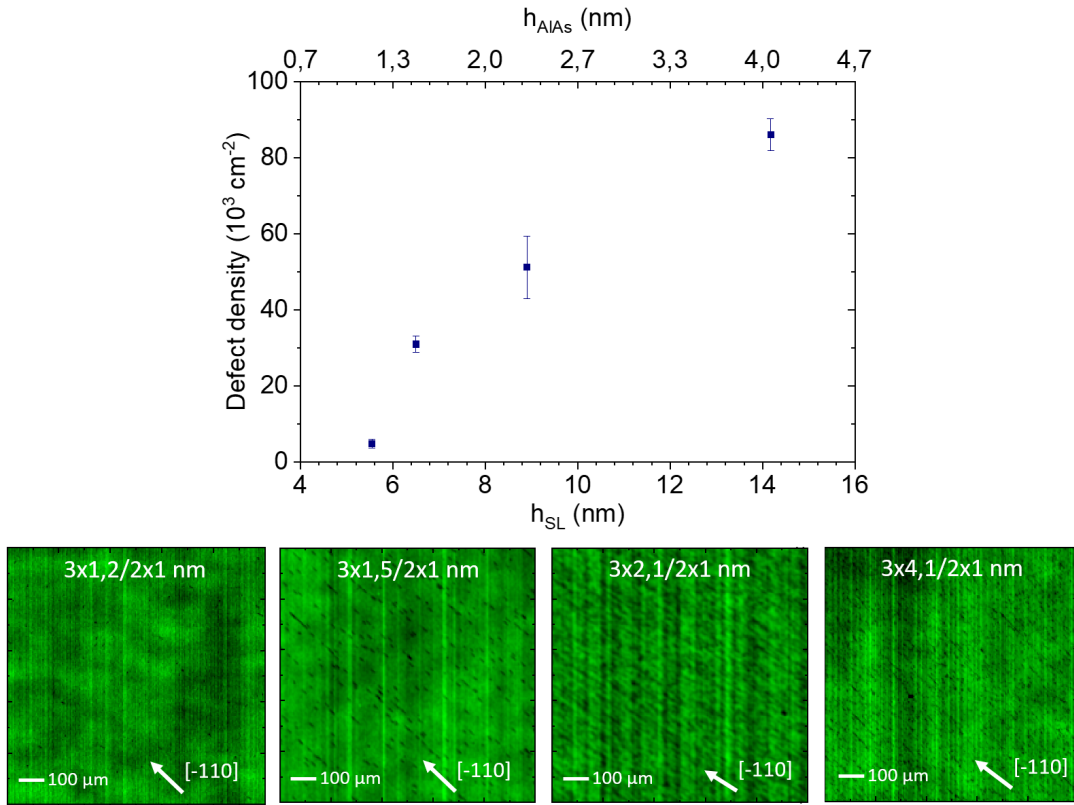


FIGURE 2.10 – Densité de défauts mesurée sur une cartographie de PL $1 \times 1 \text{ mm}^2$ en fonction de l'épaisseur totale du super-réseau et en fonction de l'épaisseur des trois couches d'AlAs incluses dans le super-réseau. En dessous, les cartographies de PL associées.

Comme attendu, lorsque l'on augmente l'épaisseur des couches d'AlAs dans le super-réseau, la densité de défauts observés en PL augmente fortement. Ce résultat est le signe d'une relaxation plus avancée des couches lorsque l'on augmente l'épaisseur d'AlAs. On pourra remarquer que la densité de défauts augmente sur toute la gamme d'épaisseurs étudiée. Il est donc peu probable que la relaxation complète de la couche ait été atteinte. Les défauts visibles sur les échantillons fortement relaxés sont sous forme de longue ligne noire et sous forme de points noirs dans quelques zones. Lorsque l'on diminue l'épaisseur de la couche d'AlAs, le type de défauts change pour ne plus montrer que des points noirs. Le super-réseau avec les couches

les plus fines (AlAs/InAlAs LM 3x1,2 nm/2x1 nm) montre une densité de défauts très faible comparable à un échantillon de référence crû sans super-réseau (respectivement $4,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ et $2,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$). Le super-réseau avec des couches d'AlAs légèrement plus épaisses (AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm) montre quant à lui une densité de défauts plus élevée ($3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$) et sûrement préjudiciable pour le composant final visé. Il a donc été décidé de faire varier les paramètres de croissance afin d'essayer de diminuer la densité de défauts créés par ce type de super-réseau.

2.5.2 Température de croissance

Il a déjà été démontré que la température de croissance impacte fortement la relaxation de couches contraintes. Il a notamment été démontré que la diminution de la température de croissance pouvait ralentir l'apparition des défauts de relaxation plastique tels que les dislocations de désaccord de maille. Pour confirmer ces résultats dans le cas de notre étude, le même super-réseau (AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm) a été crû à des températures différentes. La Figure 2.11 montre les résultats obtenus.

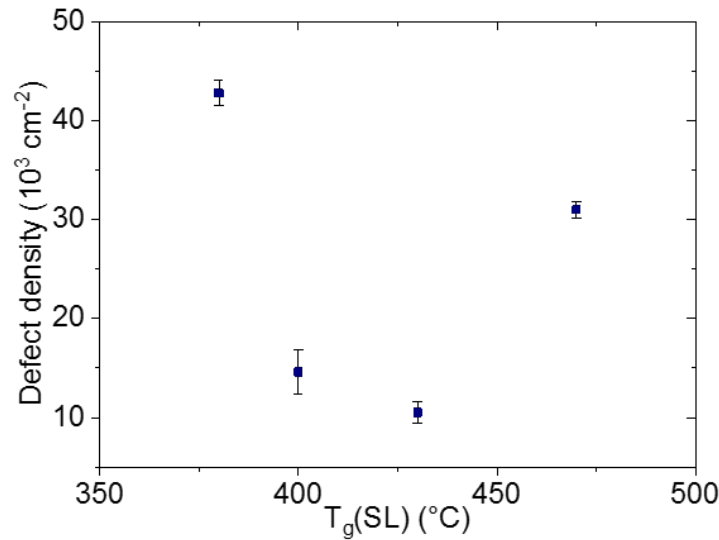


FIGURE 2.11 – Densité de défauts mesurée sur une cartographie de PL 1x1 mm² en fonction de la température de croissance d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm.

La diminution de la température montre tout d'abord un effet bénéfique, avec une forte diminution du nombre de défauts en passant de 470 °C à des températures comprises entre 400 °C et 430 °C. Ce phénomène est sûrement associé à la plus faible énergie disponible pour la formation de dislocations. Cependant lorsque l'on diminue trop la température de croissance, une forte augmentation des défauts est observée. Cette augmentation pourrait provenir d'une baisse de la mobilité des dislocations

rendant ainsi plus difficile leur regroupement et donc leur annihilation. Cet aspect sera abordé plus en détail dans la section 2.7.

Pour conclure sur l'effet de T_c , il s'avère que le choix d'une température de croissance comprise dans la gamme [400-430 °C] permet de diminuer la densité de défaut par un facteur voisin de 3.

2.5.3 Incorporation d'InAs en surface des puits d'AlAs

Afin de diminuer encore la densité de défauts obtenue avec le super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm, une nouvelle procédure a été testée. Cette procédure consiste à faire croître une couche d'InAs contrainte en compression au-dessus de chaque couche d'AlAs tout en conservant la couche barrière InAlAs. Cette couche d'InAs devrait permettre de compenser partiellement la contrainte de la couche d'AlAs et ainsi permettre de retarder et/ou ralentir la relaxation plastique du super-réseau. Il a été notamment montré que l'utilisation d'une compensation, même faible, pouvait ralentir la relaxation [Houghton 1994, Bacher 1997]. Nous avons donc étudié l'influence de l'incorporation d'une couche d'InAs d'épaisseur inférieure à la monocouche (0,4 à 0,6 MC). La Figure 2.12 présente les résultats obtenus en utilisant cette procédure.

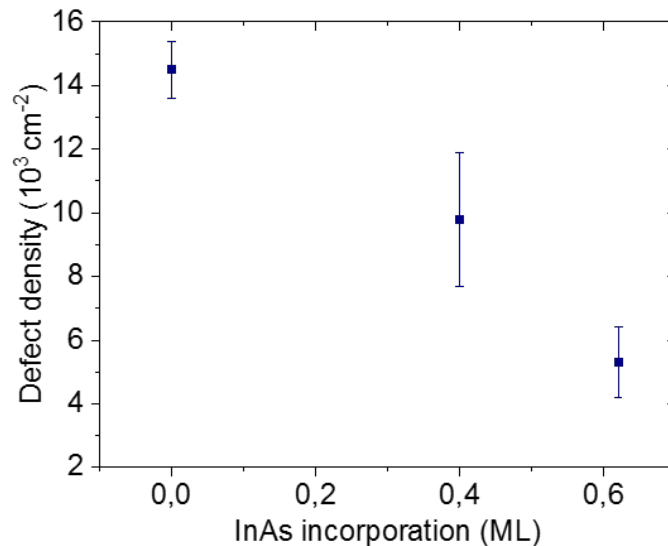


FIGURE 2.12 – Densité de défauts mesurée sur une cartographie de PL 1x1 mm² en fonction de la quantité d'InAs crûe au-dessus de chaque couche d'AlAs dans un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm crû à 400 °C.

L'incorporation d'une fraction de MC d'InAs permet bien de diminuer notablement la densité de défauts tout en ayant un impact assez faible sur la concentration globale en Al qui passe de 85,8% à 84,2% sur la gamme d'épaisseur d'InAs étudiée. Il

est probable que l'incorporation d'une couche d'InAs d'épaisseur plus élevée permettrait de diminuer plus fortement la densité de défauts. Cependant, l'incorporation de 0,6 MC suffit à diminuer la densité de défauts à une valeur voisine de $5,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$, valeur suffisamment basse pour pouvoir réaliser des cellules solaires performantes. Notons aussi que le fait d'incorporer plus d'InAs entraînerait une diminution plus importante de la concentration en Al du super-réseau et donc une diminution de la vitesse de sous-gravure. Il ne nous a donc pas semblé judicieux d'incorporer une épaisseur plus élevée d'InAs à chaque alternance.

2.6 Caractérisation des défauts structuraux par TEM

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons au travers un échantillon très mince. Les interactions entre les électrons et les atomes composants l'échantillon permettent de constituer une image de très haute résolution (jusqu'à l'échelle atomique). De plus des informations sur la diffraction peuvent être obtenues avec cette technique. Dans le cas d'échantillons cristallins composés de différentes couches, la microscopie TEM permet de mesurer avec précision l'épaisseur de couches nanométriques. Il est aussi possible de réaliser des images selon un seul vecteur de diffraction g ce qui permet de faire ressortir sur l'image obtenue, soit les variations de composition chimique ($g=\langle 002 \rangle$), soit les contraintes ($g=\langle 220 \rangle$) soit les défauts cristallins ($g=\langle 111 \rangle$) [Ponchet 1993]. Finalement, il est possible de réaliser des images à haute résolution (HRTEM) qui permettent d'obtenir une image de la structure de l'échantillon à l'échelle atomique. Il est alors possible de traiter ces images (notamment en réalisant une transformée de Fourier, FFT pour Fast Fourier Transform) pour détecter des dislocations ou autres défauts structuraux au sein de l'échantillon. L'équipement utilisé dans cette étude est un JEOL 2100HT avec une tension d'accélération de 200 keV. Les images ont été réalisées par Nicholas Blanchard (Institut Lumière Matière, Villeurbanne).

Pour pouvoir réaliser des images en coupe transverse, il est nécessaire de préparer des lames minces (de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur). Pour ce faire, un FIB (pour Focused Ion Beam) a été utilisé. Le micro-usinage des structures a été réalisé par un faisceau d'ions gallium. Les lames minces ont été réalisées par Solène Brottet (INL). Cet équipement permet aussi le dépôt de matériau (ici une couche de carbone pour la protection de la surface). La Figure 2.13 montre une lame mince préparée par FIB, où l'on peut remarquer la présence de gouttelettes au niveau des couches d'InP. Ce phénomène est certainement dû à la fusion de l'indium suite à l'évaporation du phosphore pendant la découpe. Ces gouttelettes entraînent

l'apparition de moirés sur les images TEM. Seules les couches d'InP sont affectées par ce phénomène. Il est donc possible d'obtenir des images de haute qualité pour les couches à base d'arséniure (AlAs, InAlAs et InGaAs) qui sont celles qui nous intéressent particulièrement dans cette étude.

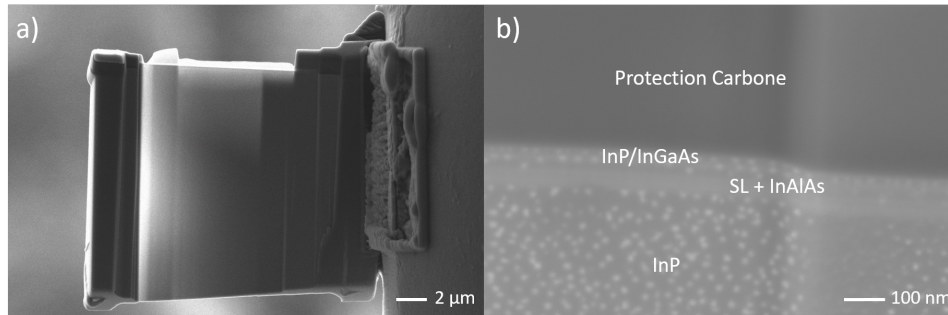


FIGURE 2.13 – Images MEB : a) d'une lame mince obtenue par FIB, b) agrandissement de la même lame permettant d'observer les gouttelettes d'indium qui se sont formées à la surface des couches d'InP.

Les images TEM ont été réalisées sur 5 échantillons différents selon l'axe de zone [1-10]. Les images les plus représentatives sont présentées dans les parties suivantes. L'objectif était d'avoir une meilleure compréhension du type de défauts créés par la relaxation plastique des couches d'AlAs et des super-réseaux AlAs/InAlAs LM. Cette étude avait aussi pour but de vérifier les résultats obtenus par les mesures AFM et PL.

Les échantillons observés ont pour couche sacrificielle :

- Une simple couche d'AlAs de 4,8 nm ($T_G=400$ °C ; 0,6 MC InAs incorporé)
- Un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/2x1 nm ($T_G=470$ °C ; pas d'incorporation d'InAs)
- Un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm ($T_G=400$ °C ; 0,6 MC InAs incorporé)
- Un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/2x1 nm ($T_G=400$ °C ; 0,6 MC InAs incorporé)

2.6.1 C2377, une couche simple d'AlAs relaxée

L'échantillon présenté dans cette partie possède une couche sacrificielle composée d'une couche simple d'AlAs de 4,8 nm d'épaisseur crûe à 400 °C et avec une incorporation de 0,6 MC d'InAs au-dessus de cette couche. Les images obtenues sur cet échantillon sont présentées sur la Figure 2.14.

L'image réalisée selon $g=\langle 111 \rangle$ semble montrer la présence de défauts au sein de la couche d'AlAs. Ces défauts sont visibles sous la forme de points noirs et de

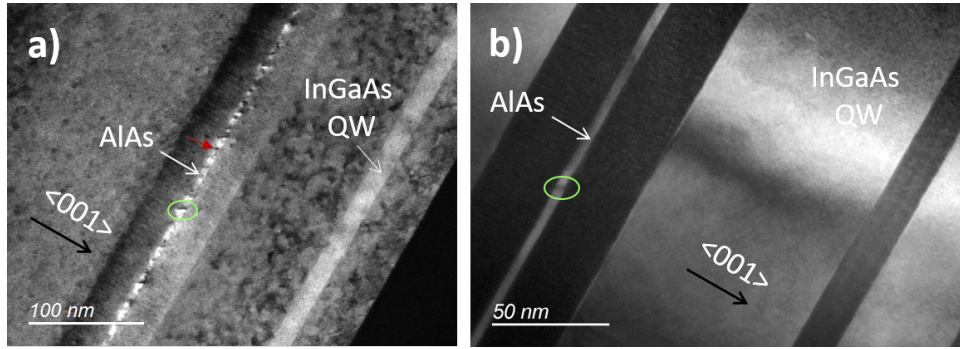


FIGURE 2.14 – Images TEM en coupe transversale (cross-section) [110] : a) champ sombre $g=\langle 111 \rangle$ et b) champ sombre $g=\langle 002 \rangle$ de la structure C2377 ayant une couche sacrificielle de 4,8 nm d'AlAs ($T_G=400\text{ }^\circ\text{C}$; 0,6 MC InAs incorporé). L'ovale vert identifie des défauts visibles sous la forme d'une ligne noire et la flèche rouge indique un défaut visible sous la forme d'un point noir. La direction de croissance [001] est représentée par la flèche noire.

lignes noires orientées selon les directions $\langle 111 \rangle$. Ces défauts semblent confinés dans la couche d'AlAs. Sur l'image $g=\langle 002 \rangle$, qui permet de révéler les changements de composition chimique, seuls les défauts sous forme de lignes noires orientées selon $\langle 111 \rangle$ sont visibles.

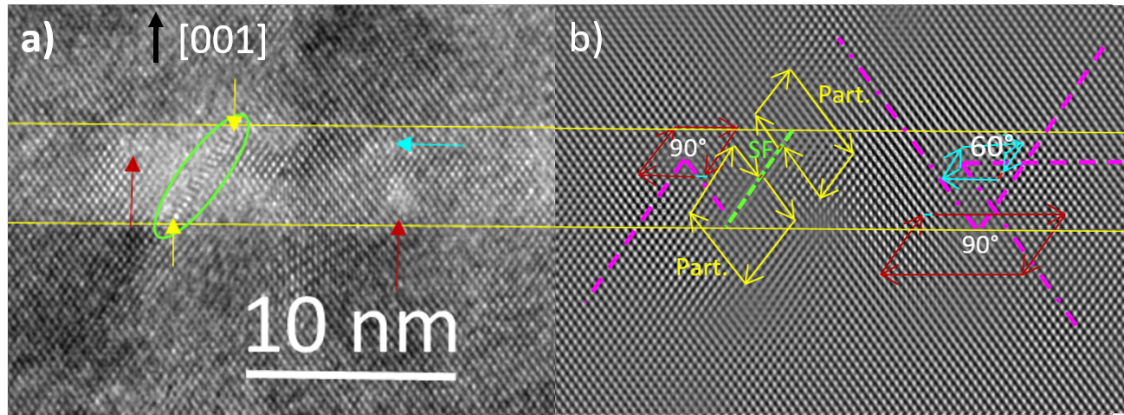


FIGURE 2.15 – a) image HRTEM (axe de zone [1-10]) de la structure C2377. L'ovale vert indique la localisation d'une faute d'empilement accompagnée de dislocations partielles à 90° (flèches jaunes) à ses extrémités, de dislocations parfaites à 90° (flèches rouges) et de dislocations parfaites à 60° (flèche bleue), tel que révélé par la FFT correspondante (image b)) sur laquelle sont localisés : 1- la faute d'empilement (pointillés verts) et les circuits de Burgers des deux dislocations partielles à 90° bordant la faute d'empilement (en jaune) et possédant des vecteurs de Burgers anti-parallèles (en rouge), 2- deux dislocations parfaites à 90° (circuits de Burgers en rouge, vecteurs de Burgers en bleu) et 3- une dislocation parfaite à 60° (circuit de Burgers en bleu, vecteur de Burgers en rouge). Les lignes pointillées en rose montrent les plans cristallins supplémentaires. La direction de croissance [001] est représentée par la flèche noire.

Sur les images HRTEM (Figure 2.15), on peut observer des dislocations et des

micromacles d'une monocouche d'épaisseur pouvant s'apparenter à des fautes d'empilement [Hwang 1991]. Le tracé des circuits de Burgers autour des défauts ainsi révélés permet la classification de ces défauts par la détermination du vecteur de Burgers associé. On peut alors déterminer que les fautes d'empilement sont bordées à leurs extrémités (qui correspondent aux interfaces AlAs/InAlAs LM) par deux dislocations partielles à 90° avec des vecteurs de Burgers anti-parallèles. Ces défauts sont caractéristiques d'un début de relaxation de couches d'AlAs épitaxiées sur un substrat d'InP [Hwang 1991]. Ce type de défauts ne devrait pas provoquer de dislocations montantes dans les couches supérieures de l'échantillon. Un autre type de dislocations est visible dans la couche d'AlAs, ces dislocations ont des circuits de Burgers correspondant à des dislocations parfaites (à 90° ou à 60°), comme celles montrées sur la Figure 2.16 extraites d'un article de Smith et al. [Smith 2013], dans le cas de couches de ZnTe crûes sur un substrat d'InP(001).

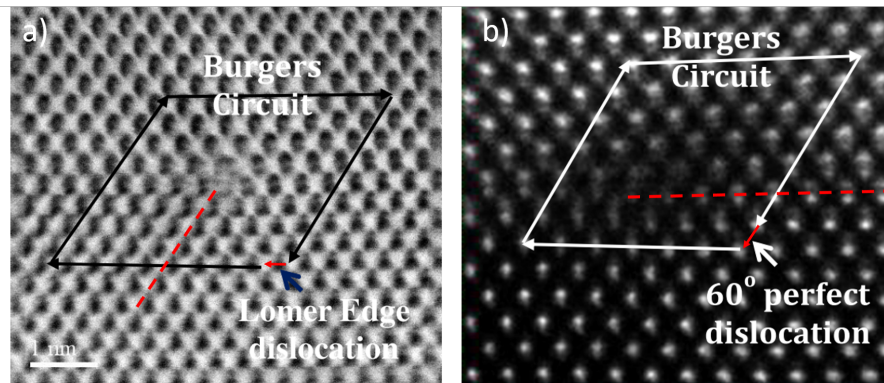


FIGURE 2.16 – Images STEM d'une interface ZnTe/InP(001) obtenues par Smith et al. [Smith 2013] : a) image en champ clair montrant un circuit de Burgers d'une dislocation parfaite à 90° ou dislocation de Lomer et b) image en champ sombre montrant le circuit de Burgers d'une dislocation parfaite à 60° .

Ce type de défauts a, lui aussi, été observé par D. Hwang dans des couches d'AlAs crûes sur InP [Hwang 1995]. Elles sont la marque d'une relaxation plus avancée de la couche crûe en tension et devraient entraîner l'apparition de dislocations montantes dans les couches supérieures. La distance moyenne entre les défauts a été évaluée à 20 nm. Ce qui est bien supérieure à la distance nécessaire pour relaxer entièrement une couche d'AlAs crûe sur InP qui doit être voisine de 5,5 nm [Dixon 1990]. La couche d'AlAs est donc encore assez loin d'une relaxation totale. On peut aussi remarquer qu'aucune ondulation n'est visible ni à l'interface InAlAs/InP ni dans le puits d'InGaAs.

2.6.2 C2074, un super-réseau relaxé

L'échantillon présenté dans cette partie possède une couche sacrificielle composée d'un super réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/2x1 nm ($T_G=470\text{ °C}$; pas d'incorporation d'InAs). Les images obtenues sur cet échantillon sont présentées sur la Figure 2.17.

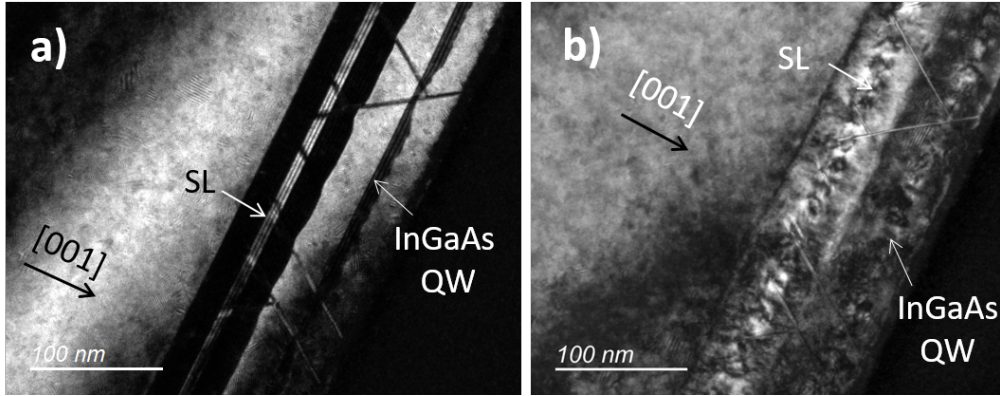


FIGURE 2.17 – Images TEM : a) champ sombre $g=\langle 002 \rangle$ et b) champ sombre $g=\langle 220 \rangle$ de la structure C2074 ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/ 2x1 nm ($T_G=470\text{ °C}$; pas d'incorporation d'InAs). La direction de croissance [001] est représentée par la flèche noire.

L'image obtenue en utilisant un vecteur $g=\langle 002 \rangle$ montre la présence de défauts montants selon la direction [111], partant de la première interface InAlAs/AlAs et, pour certains, se propageant dans les couches supérieures de la structure. Les autres semblent arrêter leur propagation à l'interface super-réseau/InAlAs comme les fautes d'empilement visibles sur l'échantillon précédent. Cette image met aussi en lumière la présence de fortes ondulations à l'interface InAlAs/InP ainsi que dans le puits d'InGaAs. Les défauts qui se propagent sur toute l'épaisseur de la structure semblent se rejoindre et se recombiner dans les couches situées au-dessus du super-réseau. L'image obtenue en utilisant un vecteur de diffraction $g=\langle 220 \rangle$ montre aussi des défauts montants et d'autres cantonnés dans le super-réseau. Ce vecteur de diffraction permet de révéler la présence de contraintes au sein des couches, on voit alors assez clairement qu'une contrainte est encore présente au sein du super-réseau malgré les défauts de relaxation visibles, indiquant donc que la relaxation des couches n'est que partielle.

En analysant l'image HRTEM de la structure C2074 (Figure 2.18), on remarque que les défauts visibles sur l'image réalisée selon $g=\langle 002 \rangle$ sont des micromacles de 2 à 3 MC d'épaisseur. Lorsque deux de ces défauts se rejoignent ils forment un micromacle ayant une épaisseur correspondant à la somme des épaisseurs des deux micromacles d'origine. Les micromacles pourraient provenir des fautes d'empilement formant ainsi des systèmes plus performants pour relaxer la contrainte.

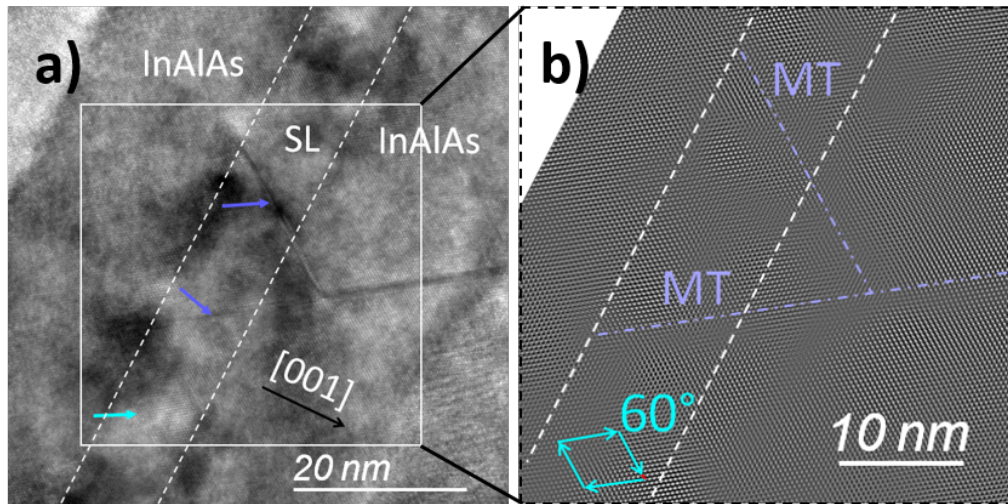


FIGURE 2.18 – a) Image HRTEM (axe de zone $[1-10]$) de la structure C2074. Les pointillés violets indiquent la localisation de micromacles et la flèche bleue indique la présence d’une dislocation parfaite à 60° comme montré sur la FFT (image b)) sur laquelle le circuit de Burgers a été tracé (flèches bleues) afin d’obtenir le vecteur de Burgers (en rouge). La direction de croissance $[001]$ est représentée par la flèche noire.

La génération de micromacles provient normalement de la combinaison-annihilation de dislocations partielles [Wagner 1993, Kovarik 2009]. Il se pourrait donc que les fautes d’empilement bordées de dislocations partielles se rejoignent pour former des micromacles. Des dislocations parfaites à 60° ont aussi été repérées sur cet échantillon. La distance moyenne entre les défauts a été évaluée à environ 40 nm, ce qui indique une relaxation partielle du super-réseau.

2.6.3 C2375 et C2433 des super-réseaux sans défauts visibles

Les deux derniers échantillons (C2375 et C2433) observés au TEM ont des couches sacrificielles composées d’un super-réseau respectivement d’AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5$ nm/ 2×1 nm et $3 \times 2,1$ nm/ 2×1 nm ($T_G = 400^\circ\text{C}$; 0,6 MC InAs incorporé). Les images obtenues sur ces échantillons sont présentées respectivement sur les Figures 2.19 et 2.20.

On peut remarquer qu’une contrainte est visible dans la couche sacrificielle comme montré sur l’image réalisée selon $g = \langle 220 \rangle$ (Figure 2.19a). L’image réalisée selon $g = \langle 002 \rangle$ (Figure 2.19b) montre la présence de variations de composition au sein des couches composées d’un alliage ternaire (InAlAs LM et puits quantique InGaAs). Ces modulations ont été interprétées comme étant dues à la rotation de l’échantillon pendant la croissance et ne posent pas de problème majeur au niveau des caractéristiques finales de l’alliage final obtenu.

Ces 2 structures ne présentent ni dislocations ni fautes d’empilement. Les interfaces sont bien définies et linéaires, aucune ondulation n’a pu être détectée sur

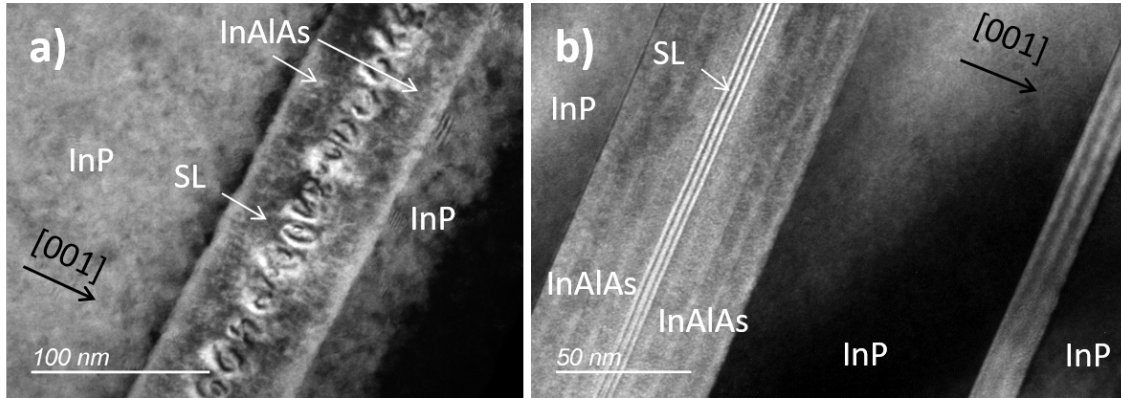


FIGURE 2.19 – Images TEM : a) champ sombre $g=\langle 220 \rangle$ et b) champ sombre $g=\langle 002 \rangle$ de la structure C2375 ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_G=400 \text{ }^\circ\text{C}$; 0,6 MC InAs incorporé). La direction de croissance $[001]$ est représentée par la flèche noire.

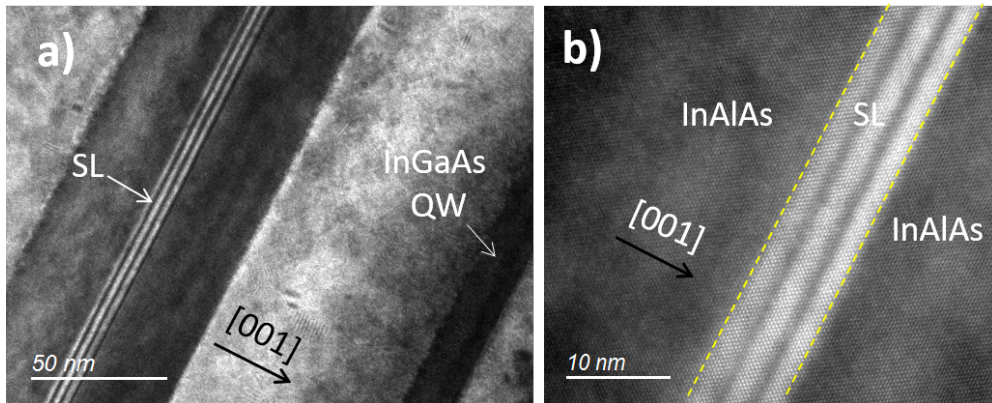


FIGURE 2.20 – a) Image TEM (champ sombre $g=\langle 002 \rangle$), b) image HRTEM (axe de zone $[1-10]$) de la structure C2433 ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 2,1 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_G=400 \text{ }^\circ\text{C}$; 0,6 MC InAs incorporé). La direction de croissance $[001]$ est représentée par la flèche noire.

les différentes images. Ce dernier résultat montre bien la capacité du super-réseau à augmenter l'épaisseur critique avant relaxation, notamment en utilisant une température de croissance adéquate et l'incorporation d'InAs. Cela confirme donc la capacité du super-réseau à limiter la nucléation et la propagation des défauts structuraux au sein de la structure.

2.6.4 Bilan TEM

Les images TEM confirment bien les résultats obtenus par les autres techniques de caractérisation (PL et AFM), cependant les densités mesurées diffèrent fortement. Une explication possible de l'origine de ces différences est avancée dans la section suivante.

Les défauts visibles sont conformes à ceux observés dans la littérature sur des couches d'AlAs simples. On retrouve les mêmes défauts (dislocations partielles et parfaites) à la fois dans les couches d'AlAs simples et les super-réseaux. Ce résultat confirme que les super-réseaux ne changent pas fondamentalement la façon de relaxer des couches crûes en tension. Cependant ils permettent bien d'augmenter l'épaisseur totale des couches contraintes avant relaxation. Les résultats obtenus sur les couches peu défectueuses montrent bien l'importance des conditions de croissance (température et incorporation d'InAs) pour permettre d'augmenter l'épaisseur totale des couches contraintes avant relaxation.

2.7 Comparaison des méthodes de caractérisation et discussion sur les types de défauts

Une forte différence entre les valeurs de densité de défauts mesurées par les trois techniques exposées précédemment a donc été observée. Ces différences sont résumées dans le Tableau 2.3. Cependant l'évolution des valeurs de densité de défauts sont en accord pour les trois techniques.

Échantillon	Densité PL (cm^{-2})	Densité AFM (cm^{-2})	Densité TEM ((cm^{-2}))
C2375	$5,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^6$	0
C2074	$5,1 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^{11}$
C2377	$1,1 \cdot 10^5$	$1,13 \cdot 10^7$	$2,50 \cdot 10^{12}$

Tableau 2.3 – Densités de défauts mesurées sur les images AFM, PL et TEM.

Les densités de défauts mesurées par TEM sont certainement surestimées car les lamelles TEM ont été découpées perpendiculairement à l'axe cristallographique [1-10] augmentant donc la probabilité de voir des dislocations car les lignes de dislocations sont orientées selon cet axe.

La seconde raison pouvant expliquer cette forte différence est le fait que l'on mesure sur trois échelles différentes, millimétrique pour la PL, micrométrique pour l'AFM et nanométrique pour le TEM. Cependant, s'il s'agissait simplement d'une différence d'échelle, les images PL ne devraient pas montrer de variation puisque la couche devrait être uniformément défectueuse. Il y a donc un autre phénomène qui doit intervenir pour expliquer ces différences.

Il est admis que les dislocations ont tendance à se regrouper ou à se recombinaison [Freund 1990, Stach 2000]. Les images AFM appuient cette hypothèse puisque l'on peut voir des zones avec des défauts plus nombreux que d'autres (Figure 2.8). Cette observation peut en effet confirmer un regroupement de dislocations (sans être forcément annihilées) dans certaines zones. On peut aussi observer sur l'image AFM de

la structure C2377 (Figure 2.8) ayant une couche sacrificielle composée d'une couche simple d'AlAs de 4,8 nm, que les « bosses » sont orientées selon des lignes perpendiculaires à l'axe [1-10]. Ces lignes pourraient provenir de lignes de dislocation qui bloqueraient la propagation d'autres dislocations [Freund 1990, Stach 2000]. L'image TEM de la structure C2074 2.17 appuie aussi cette hypothèse puisqu'on peut y voir les micromacles se regrouper lors de leur propagation dans les couches supérieures. Ainsi deux micromacles créées dans la couche contrainte sont regroupées en une seule dans le puits d'InGaAs et n'apparaîtront alors que comme un seul défaut sur la cartographie de PL.

Cette hypothèse apporterait aussi une explication à l'augmentation des défauts observée lorsque la température de croissance est inférieure à 400 °C. En effet, comme montré par Ward et al. [Ward 2014], une faible température de croissance peut limiter la mobilité des dislocations et donc les empêcher de se regrouper et/ou recombiner.

2.8 Validation de la couche sacrificielle par la fabrication de cellules solaires InGaAs

Afin de confirmer que la densité de défauts finale obtenue en utilisant un super-réseau AlAs/InAlAs LM optimisé (3x1,5 nm/2x1 nm) n'est pas préjudiciable pour la fabrication de cellules solaires, une structure de cellule solaire classique a été épitaxiée au-dessus de ce super-réseau (Figure 2.21.a).

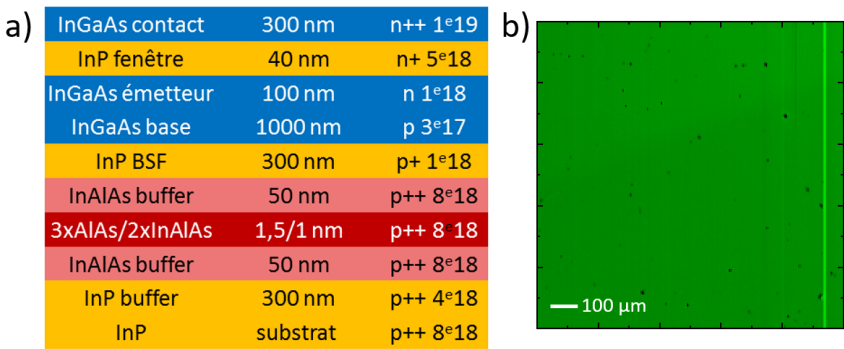


FIGURE 2.21 – a) Schéma de la structure cellule solaire épitaxiée au-dessus d'un super-réseau optimisé et b) cartographie d'intensité de PL 1x1 mm² de cette même structure.

La structure complète a été épitaxiée sur un substrat d'InP (001) dopé p++ (1,0.10¹⁸ cm⁻³). La cartographie PL de cette structure (Figure 2.21.b) montre une densité de défauts faible (6,9.10³ cm⁻²) proche de celle d'un substrat d'InP p++ vierge. De plus, aucun défaut allongé n'est visible sur la cartographie.

Les étapes standard de fabrication d'une cellule solaire ont été réalisées, en effectuant tout d'abord le dépôt d'un contact métallique pleine plaque face arrière, puis le dépôt de la grille de contact face avant, puis l'isolation par scie diamantée et enfin la gravure de la couche contact. Le procédé global de fabrication des cellules solaires ainsi que le procédé détaillé sont disponibles dans les annexes A et B.1. Ces cellules ont ensuite été caractérisées sous un éclairage de 1 soleil (Figure 2.22). Il est important de noter qu'aucune couche antireflet n'a été déposée sur ces cellules.

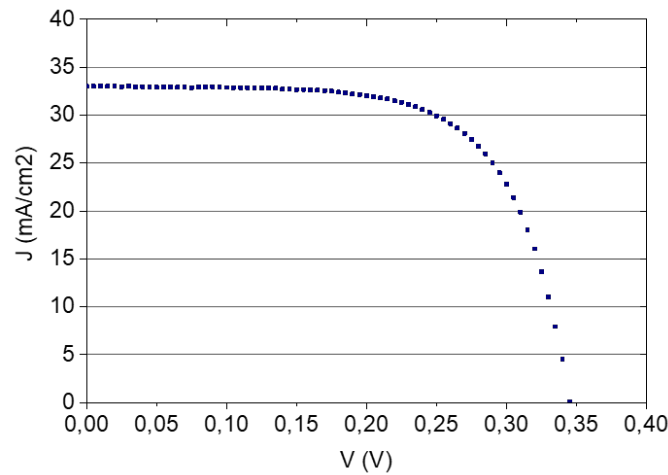


FIGURE 2.22 – Courbe J-V sous 1 soleil AM1.5D d'une cellule solaire InGaAs épitaxiée au-dessus d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm.

Source	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ⁻²)	FF (%)
InGaAs/super-réseau AlAs/InAlAs LM	353	33,2	69,9
Mathews [Mathews 2013]	357	38,2	69
Schimper [Schimper 2006]	352	47,3	-

Tableau 2.4 – Performances de la cellule solaire InGaAs épitaxiée au-dessus d'un super-réseau comparées à celles d'autres cellules solaires InGaAs relevées dans la littérature.

Les caractéristiques des cellules solaires crûes au-dessus du super-réseau confirment bien le résultat obtenu par photoluminescence puisqu'elles démontrent des performances à l'état de l'art (Tableau 2.4). Le V_{oc} qui est assez élevé pour une cellule faible gap montre que le matériau obtenu est de bonne qualité, conformément à la littérature [King 2007].

Ces performances devraient être améliorées par le dépôt d'une couche anti-reflet permettant une meilleure absorption de la lumière et donc une augmentation du courant de court-circuit. L'utilisation d'une base plus épaisse (en passant de 1 μm à 3 μm) devrait aussi permettre d'augmenter ce courant de court-circuit.

2.9 Conclusion sur la croissance des super-réseaux

Les différents paramètres de croissance du super-réseau AlAs/InAlAs LM ont été explorés afin de déterminer des conditions optimales pour la croissance d'un super-réseau permettant de conserver une densité de défauts structuraux suffisamment faible. En adaptant la température de croissance et en utilisant une incorporation d'InAs inférieure à la monocouche au-dessus des couches d'AlAs, il est possible d'obtenir des structures peu défectueuses si l'on reste dans une gamme d'épaisseur comprises entre 5 et 10 nm et une composition en Al comprise entre 80 et 85%. Ces résultats ont été confirmés par la croissance d'une structure cellule solaire InGaAs montrant des performances à l'état de l'art.

Afin de pouvoir considérer ces super-réseaux comme étant adaptés pour une couche sacrificielle, il est nécessaire d'étudier la sous-gravure de ces derniers dans une solution d'acide fluorhydrique. Cette étude sera réalisée dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

Chapitre 3

Étude de la sous-gravure des super-réseaux AlAs/InAlAs

3.1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre expérimental, les caractéristiques de la sous-gravure de super-réseaux AlAs/InAlAs LM et de couches simples d'AlAs vont être explorées afin de déterminer le type de super-réseau pouvant être utilisé pour réaliser l'ELO de couches minces d'alliages semi-conducteurs III-V crûes sur InP. L'objectif est de pouvoir obtenir des vitesses de sous-gravure de l'ordre du mm/h.

Une rapide revue de la littérature sur la sous-gravure d'alliages semi-conducteurs III-V (comprenant de fortes proportions d'AlAs) dans des solutions à base d'acide fluorhydrique sera exposée puis la méthode utilisée pour estimer la vitesse de sous-gravure des couches minces présentées dans le chapitre précédent. Ensuite, l'impact de différents paramètres (du super-réseau ou de la solution chimique) sur la vitesse de sous-gravure sera étudié. Finalement une discussion sur l'effet de la contrainte dans les couches sacrificielles ou dans les structures actives sur la réaction de sous-gravure sera abordée.

3.2 État de l'art

À notre connaissance aucune étude n'a porté sur la sous-gravure de super-réseaux composés d'alliages III-V. La seule réaction chimique retrouvée dans la littérature impliquant une attaque latérale des super-réseaux est, comme évoqué dans le chapitre précédent, l'oxydation latérale de super-réseaux AlAs/InAlAs LM [Ohnoki 1998] ou AlAs/InAs [Hall 2000]. Ces 2 études ont montré la forte réactivité des super-réseaux puisque les vitesses d'oxydation obtenues étaient bien plus élevées que celles d'une couche d'InAlAs en accord de maille sur InP. Ainsi, Ohnoki et al. [Ohnoki 1998] considèrent que la vitesse d'oxydation de leur super-réseau est aussi élevée que celle d'une couche d'AlAs sur GaAs. Nous avons cependant vu dans le chapitre précédent que l'utilisation de tels super-réseaux (AlAs/InAlAs LM 3x4 nm/2x1 nm) conduirait à l'apparition de nombreux défauts dans les couches supérieures. Hall et al., quant à eux, ont obtenu des vitesses d'oxydation beaucoup plus élevées de leur super-réseau compensé AlAs/InAs que sur une couche d'InAlAs LM malgré une concentration globale en Al similaire pour les deux types de couche. Ils ont expliqué ce résultat en réalisant des images TEM sur les structures oxydées, révélant que le front d'oxydation est plus avancé dans les couches d'AlAs que dans les couches d'InAs. Ces résultats indiquent que la présence de couches avec une très forte concentration en Al accélère la réaction d'oxydation en ouvrant des voies de diffusion dans la couche à oxyder.

Pour ce qui est des réactions de sous-gravure par voie humide, on se rapportera à la sous-gravure des couches d'AlGaAs sur GaAs dans une solution HF puisque cette sous-gravure a été largement étudiée et pourrait se rapprocher assez fortement de la sous-gravure de nos super-réseaux. Ainsi Kumar et al. [Kumar 2007] ont montré que la concentration en Al impacte fortement la vitesse de sous-gravure. Plus la concentration en Al sera élevée, plus la vitesse de sous-gravure le sera aussi. De la même façon que Yablonovitch et al. [Yablonovitch 1987], Kumar et al. ont remarqué un changement de vitesse de gravure très important avec un passage de 40% à 50% d'Al dans la couche. Cette modification de la vitesse de sous-gravure est expliquée par le passage d'une couche AlGaAs à gap direct à un gap indirect. Ces deux études ont aussi démontré que la vitesse de sous-gravure était limitée par la diffusion des espèces dans le canal. Cette limitation par la diffusion a aussi été observée par Koteswara Rao et al. [Koteswara Rao 2000] ainsi que par van Niftrik et al. [van Niftrik 2007] pour des couches d'AlAs et d'AlAsP.

Les études de Schermer et al. [Schermer 2000], van Niftrik et al. et Koteswara Rao et al. ont aussi démontré que lorsqu'une courbure est appliquée à la membrane pendant le soulèvement, la vitesse de sous-gravure augmente lorsqu'on diminue l'épaisseur de la couche sacrificielle jusqu'à une valeur optimale comprise entre 5 et 10 nm.

Pour des valeurs plus basses, la vitesse de sous-gravure chute brutalement. Cette chute proviendrait du rétrécissement du canal par le biais du dépôt de produits de la réaction de gravure. Schermer et al., ainsi que van Niftrik et al. ont aussi remarqué que la vitesse de sous-gravure augmente exponentiellement lorsque la température de la solution de gravure est augmentée.

Voncken et al. [Voncken 2004] et van Niftrik et al. ont abordé l'effet de la contrainte interne sur la vitesse de sous-gravure. Ainsi Voncken et al. ont observé une augmentation de la vitesse de sous-gravure lorsqu'ils ont diminué la contrainte interne dans la couche d'AlAs en appliquant une courbure sur la structure complète. Van Niftrik et al. ont remarqué le même phénomène, mais en faisant varier la contrainte en ajoutant du phosphore dans la couche d'AlAs. Cependant, le désaccord de maille entre GaAs et AlAs (-0,1%) est très faible comparé à celui entre AlAs et InP (3,6%) et de sens opposé, l'AlAs étant crû en légère compression sur GaAs. De plus, le changement de composition réalisé par van Niftrik et al. pourrait aussi être à l'origine de la variation de la vitesse de gravure.

Kim et al. [Kim 2017c] ont montré que les couches d'AlAs de plus de 5 nm sur InP ne pouvaient être utilisées à cause de l'apparition de défauts cristallins. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'épaisseur maximale utilisable devrait être inférieure à cette valeur. Kim et al. ont aussi noté que la vitesse de sous-gravure augmentait lorsque que l'épaisseur de la couche d'AlAs augmentait, ce qui confirme la pertinence de l'utilisation de super-réseaux pour augmenter l'épaisseur totale de la couche sacrificielle.

Finalement, Wu et al. [Wu 2014], Maeda et al. [Maeda 1997] ainsi que Geum et al. [Geum 2016] ont récemment démontré que le remplacement de l'eau par des solvants (tels que méthanol, isopropanol ou bien acétone) dans la solution pourrait être une stratégie avantageuse pour accélérer la diffusion des espèces dans le canal et ainsi accélérer la vitesse de sous-gravure. Cependant, Kim et al. [Kim 2017c] ont remarqué que ce phénomène n'était pas visible pour la sous-gravure d'AlAs sur substrat d'InP, car l'addition de solvants n'améliore ni le mouillage sur les surfaces d'InP, ni l'évacuation des résidus de sous-gravure.

Cette revue de la littérature montre que de nombreux phénomènes sont mis en jeu lors de la sous-gravure de couche sacrificielle à base d'AlAs. La suite de ce chapitre va donc être dédiée à l'étude des différents paramètres pouvant affecter la sous-gravure d'une couche sacrificielle à base d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM, ainsi que la comparaison de son comportement avec celui de couches simples d'AlAs épitaxiées sur InP et GaAs.

3.3 Gravure des matériaux en accord de maille sur InP

La gravure chimique des matériaux en accord de maille sur InP a été étudiée afin de confirmer la possibilité d'utiliser une solution HF. En effet, les vitesses de gravure de l'InAlAs LM et de l'InGaAs LM dans une solution HF :H₂O₂ :H₂O (1 :1 :10) qui sont de 0,8 µm/min [Bailey 1993] apparaissent assez élevées, et ces matériaux pourraient donc être gravés dans une solution HF.

La procédure commence par le dépôt localisé (photolithographie et soulèvement) d'un masque de chrome de 50 nm d'épaisseur qui n'est pas gravé dans le HF [Jang 2009]. Le dépôt a été réalisé sur trois échantillons différents ayant comme couche supérieure, soit une couche d'InAlAs LM soit une couche d'InGaAs LM soit une couche d'InP. Ensuite, la marche entre les zones chromées et non-chromées est mesurée avec un profilomètre mécanique. Les échantillons sont ensuite plongés dans une solution de HF 40% vol. pendant 80 min. Les vitesses de gravure des différents alliages en couche épaisse (bulk etching) sont présentées dans le Tableau 3.1.

Alliage	Vitesse de gravure (nm/min)	Vitesse de gravure (nm/h)
InAlAs LM	0,72	43,5
InGaAs LM	0,03	1,80
InP	0,048	2,88

Tableau 3.1 – Vitesse de gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C des différents alliages en accord de maille sur InP.

L'InAlAs LM est bien gravé dans le HF, mais à une vitesse assez faible qui est du même ordre de grandeur que celle du GaAs [Smeenck 2012]. Cette vitesse de gravure est deux ordres de grandeur plus faible que celle d'un alliage d'Al_{0,48}Ga_{0,52}As qui, elle, est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres par minute [Kumar 2007]. L'incorporation d'indium dans l'alliage semble donc plus préjudiciable à la réaction de gravure que l'incorporation de gallium. L'InP et l'InGaAs LM semblent quant à eux très résistants au HF car les vitesses mesurées sont vraiment très basses.

Ces résultats montrent que l'utilisation de HF afin de réaliser le soulèvement de couches minces ne devrait pas altérer les structures réalisées à base d'InP et d'InGaAs LM. Il devrait même être possible de soulever des structures comprenant de l'InAlAs LM car ce dernier montre une vitesse de gravure proche de celle du GaAs. Il est cependant nécessaire d'obtenir des couches sacrificielles offrant des vitesses de sous-gravure importantes (quelques mm/h) pour obtenir des sélectivités suffisantes.

3.4 Sous-gravure des super-réseaux AlAs/InAlAs

Afin de déterminer la pertinence de l'utilisation d'un super-réseau comme couche sacrificielle, il est nécessaire d'évaluer les vitesses de sous-gravure d'une telle super-structure. Plusieurs paramètres pouvant influencer ces vitesses ont été explorés tels que la concentration, la température de la solution de gravure et la composition du super-réseau (épaisseur, composition en Al, dopage).

3.4.1 Méthodes expérimentales

La méthode pour étudier la sous-gravure commence par le dépôt par PECVD d'un masque dur d'oxyde de silicium SiO_2 de 200 nm d'épaisseur. Ensuite, une photolithographie de motifs carrés (de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à $600 \times 600 \mu\text{m}^2$) est réalisée. Les motifs sont transférés à la couche SiO_2 par une gravure plasma RIE CHF_3/O_2 . Ensuite, la structure III-V est gravée par un plasma CH_4/H_2 jusqu'au substrat d'InP. La profondeur de gravure est contrôlée par interférométrie. Ensuite, la couche sacrificielle est sous-gravée dans une solution HF.

Afin de caractériser la sous gravure, les échantillons sont imagés par microscopie optique avant séchage, en conservant l'échantillon dans un b cher d'eau ce qui permet d'éviter que la membrane ne se dépose sur l'échantillon après le séchage, ce qui permet de mieux révéler par contraste le front de sous-gravure. La profondeur de sous-gravure est mesurée en réalisant une mesure par profilomètre mécanique après séchage, les échantillons peuvent alors être observés en utilisant la microscopie optique standard. Des images prises au microscope optique avant et après séchage d'une mésa partiellement sous-gravée associées au schéma de la structure sont présentées sur la Figure 3.1.

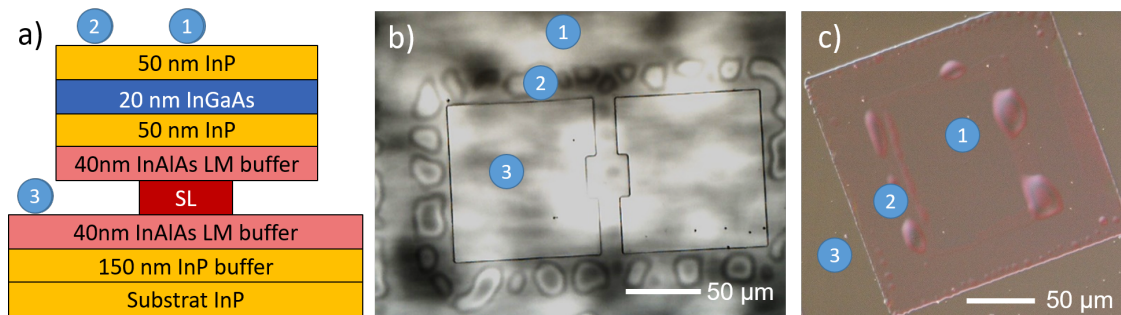


FIGURE 3.1 – a) Schéma de la structure après sous-gravure et images obtenues par microscopie optique : b) avant et c) après séchage sur une mésa partiellement sous-gravée d'un échantillon avec une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$.

Plusieurs paramètres pouvant impacter la vitesse de sous-gravure ont été étudiés :

- L'isotropie de la sous-gravure
- La concentration en HF de la solution de gravure
- La composition du super-réseau (épaisseur, concentration moyenne en aluminium et dopage)
- La température de la solution
- Le temps de sous-gravure

3.4.2 Isotropie de la sous-gravure

La gravure humide chimique de matériaux III-V peut avoir un caractère anisotrope lorsque la gravure est contrôlée par un mécanisme réactionnel. Certains plans cristallins sont en effet gravés plus rapidement que d'autres, comme cela a été observé pour la gravure d'alliages à base de phosphore dans une solution d'acide chlorhydrique [Cheng 2013]. Pour le procédé ELO, l'idéal est d'utiliser une gravure isotrope pour que la gravure se déroule sur tous les côtés de l'échantillon à soulever. Comme la gravure d'Al(Ga)As est complètement isotrope dans une solution HF [Kumar 2007], on devrait retrouver ce comportement lors de la sous-gravure d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM. Pour s'en assurer, des motifs de mésas, avec des orientations parallèles et orientés à 45° par rapport aux 4 directions de clivage de l'InP, ont été transférés sur deux échantillons avec un super-réseau AlAs/InAlAs LM (respectivement 3x4 nm/2x1 nm et 3x1,5 nm/2x1 nm) comme couche sacrificielle. Comme le montre la Figure 3.2, le front de gravure suit parfaitement les bords définis par masquage indépendamment de leur orientation. Ceci confirme bien le caractère isotrope de la gravure du super réseau.

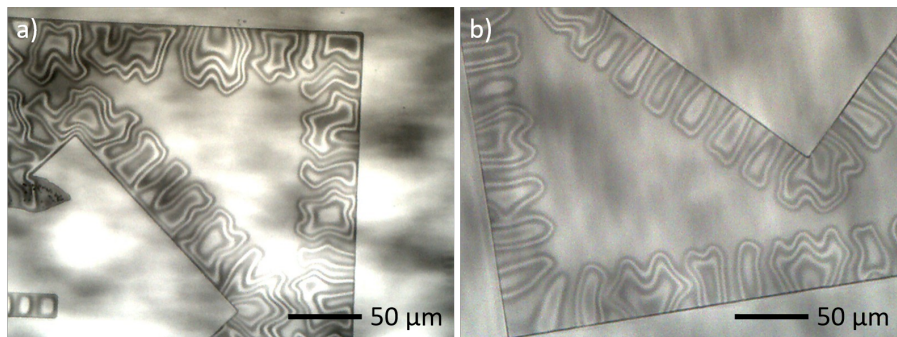


FIGURE 3.2 – Images avant séchage de deux échantillons ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM de : a) 3x4 nm/2x1 nm et b) 3x1,5 nm/2x1 nm), après sous-gravure dans une solution HF 20% vol. à 21 °C. Les mésas présentent des bords orientés à 45° et à 90° par rapport aux directions de clivage des échantillons.

Les vitesses de gravure obtenues dans une solution HF 20% vol. en fonction de l'orientation cristalline sont présentées dans le Tableau 3.2.

ScL (nm)	$V_e(100)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$V_e(110)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$V_e(010)$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)
3x4/2x1	45,9	42,0	44,1
3x1,5/2x1	8,0	8,3	8,1

Tableau 3.2 – Vitesse de sous-gravure en fonction de l'orientation cristalline pour deux échantillons ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM, respectivement de 3x4 nm/2x1 nm et de 3x1,5 nm/2x1 nm, dans une solution HF 20% vol. à 21 °C.

La mesure des vitesses de sous-gravure confirme l'isotropie de la sous-gravure. Ce premier résultat est donc de bon augure pour l'utilisation d'un super-réseau comme couche sacrificielle. On peut remarquer que les deux super-réseaux présentent une importante différence de vitesse de sous-gravure. Les origines de cette différence sont développées dans la suite. Cependant, il est nécessaire de vérifier que ces super-réseaux peuvent être sous-gravés de façon suffisamment rapide dans une solution d'acide fluorhydrique.

3.4.3 Effet de la concentration en HF

Le premier paramètre que nous avons étudié a été la concentration de la solution d'acide fluorhydrique, que nous avons fait varier de 5 à 40%. Dans la suite, les super-réseaux seront décrits en fonction de leur épaisseur totale h_{ScL} et de la composition moyenne en Al [Al] (Tableau 3.3), car il a été démontré que pour les alliages AlGaAs, la vitesse de gravure dans une solution HF dépendait fortement de la concentration en Al. Quatre super-réseaux différents, avec des concentrations élevées en Al variant de 80% à 90%, ont été utilisés pour réaliser l'étude de sous-gravure en fonction de la concentration en HF.

AlAs/InAlAs LM (nm)	h_{ScL} (nm)	[Al] (%)
3x4/2x1	14,0	92,5
3x2,1/2x1	8,3	87,4
3x1,5/2x1	6,5	84,0
3x1,2/2x1	5,6	81,4

Tableau 3.3 – Épaisseurs totales h_{ScL} et compositions globales [Al] des quatre super-réseaux utilisés pour l'étude de la vitesse de sous-gravure en fonction de la concentration en HF.

Les vitesses de gravure de ces quatre super-réseaux en fonction de la concentration en HF à 21 °C sont présentées sur la Figure 3.3 :

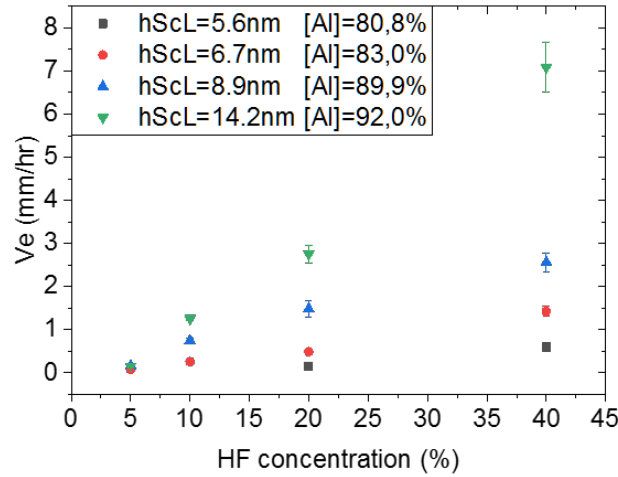


FIGURE 3.3 – Vitesse de sous-gravure en fonction de la concentration volumique en HF de la solution de gravure à 21 °C pour quatre super-réseaux différents.

Pour tous les types de super-réseau, la vitesse de sous-gravure augmente linéairement avec la concentration en HF. Ce comportement a déjà été observé par Voncken et al. [Voncken 2002] lors de la sous-gravure de couches d'AlAs de 5 nm d'épaisseur. Les vitesses obtenues vont de quelques centaines de $\mu\text{m}/\text{h}$ à quelques mm/h . Ces vitesses sont 10^4 à 10^5 fois plus élevées que celle d'une couche massive d' $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$ LM, ce qui nous conforte dans le choix d'un super-réseau en tant que couche sacrificielle. On peut aussi remarquer que la composition et l'épaisseur du super-réseau semblent jouer un rôle important dans la sous-gravure. À la vue de ces résultats, une solution HF 40% vol. a été utilisée pour la suite, car elle permet de bien différencier les vitesses de sous-gravure des différents super-réseaux et d'obtenir les vitesses de sous-gravure les plus élevées. Il est cependant difficile de conclure sur les effets de composition du super-réseau avec ce graphique, car l'épaisseur et la concentration en Al varient d'un échantillon à l'autre. Afin de décorréler les différents paramètres les uns des autres, une étude plus systématique a été réalisée.

3.4.4 Effets de la composition du super-réseau

L'apparition de défauts dus à la relaxation entraine des limitations au niveau de l'épaisseur et de la composition globale en Al du super-réseau (<10 nm pour une composition globale de 85% par exemple). Il est donc nécessaire d'évaluer la vitesse de sous-gravure en fonction de ces paramètres afin de déterminer un point de fonctionnement idéal. Ces différentes études sont présentées dans cette section ainsi que l'influence du dopage (type p uniquement).

3.4.4.1 Concentration en Al

Plusieurs structures ont été réalisées en conservant une épaisseur de 5 nm de couche sacrificielle mais en faisant varier la concentration moyenne en aluminium en modifiant le rapport des épaisseurs des couches d'AlAs et d'InAlAs et/ou le nombre de périodes du super-réseau. Les vitesses de sous-gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C, obtenues sur ces structures en fonction de la concentration en Al du super-réseau sont présentées sur la Figure 3.4.

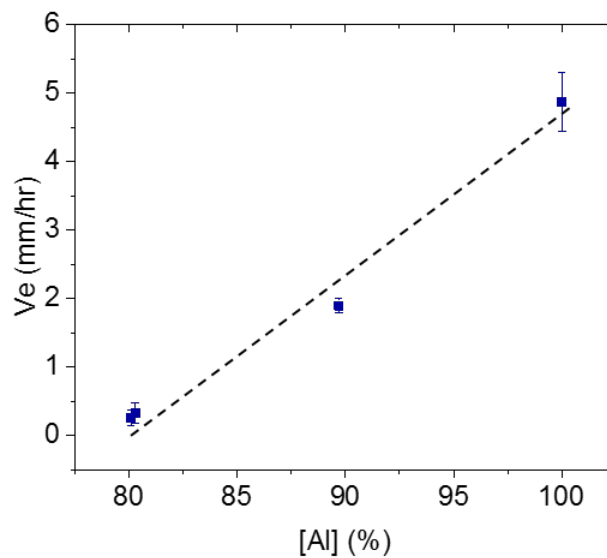


FIGURE 3.4 – Vitesse de sous-gravure en fonction de la composition moyenne en Al dans la ScL (épaisseur égale à 5 nm) dans une solution HF 40% vol. à 21 °C. La ligne en pointillé est un guide pour l'œil.

L'augmentation de la vitesse de sous-gravure avec la composition moyenne en aluminium est très nette et semble être linéaire. Kumar et al. [Kumar 2007] ont obtenu le même type d'évolution avec la sous-gravure de couches d'AlGaAs (d'une épaisseur de 2 μ m) ayant une composition moyenne en Al supérieure à 50%. Dans notre cas, la vitesse la plus élevée, de 4,9 mm/h, a été obtenue avec une couche d'AlAs simple. Cependant, cette couche est très défectueuse et ne pourrait pas être utilisée en tant que couche sacrificielle. Pour une couche peu défectueuse, la vitesse maximale, de 1,9 mm/h, a été obtenue avec un super réseau AlAs/InAlAs LM 2x2 nm/1 nm (h_c (SL)=5 nm, [Al]=89,7%).

Comme pour l'évolution linéaire de la sous-gravure en fonction de la concentration en HF, le super-réseau AlAs/InAlAs LM semble se comporter de la même façon qu'une couche d'AlGaAs. On pourrait donc assimiler ce super-réseau, durant la sous-gravure, à une couche d'InAlAs simple avec une forte concentration en Al.

3.4.4.2 Épaisseur totale

Pour évaluer l'impact de l'épaisseur totale du super-réseau $h_c(ScL)$, la concentration en Al a été fixée à 85% et son épaisseur totale a été modifiée de la même façon que pour l'étude en fonction de la concentration. Les vitesses de sous-gravure obtenues sur ces structures en fonction de l'épaisseur totale du super-réseau dans une solution HF 40% vol. à 21 °C sont présentées sur la Figure 3.5.

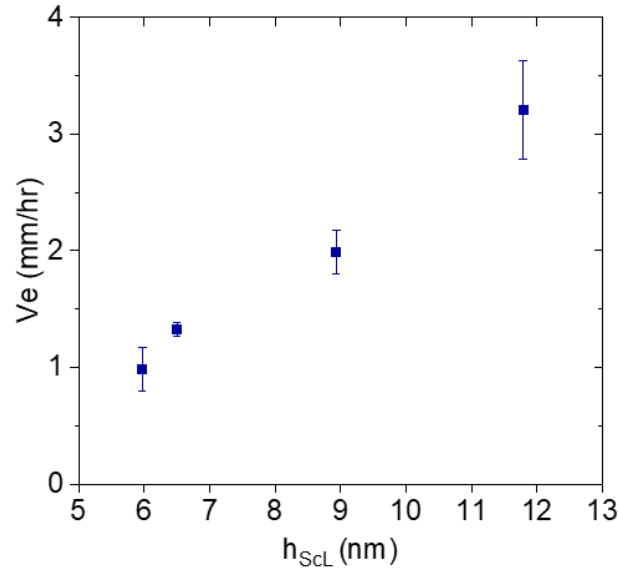


FIGURE 3.5 – Vitesse de sous-gravure du super-réseau dans une solution HF 40% vol. à 21 °C en fonction de son épaisseur totale (pour une composition moyenne en Al constante de 85%).

Pour pouvoir conserver des couches présentant de faibles densités de défauts, il est nécessaire de rester dans une gamme d'épaisseurs inférieures à 10 nm pour une composition moyenne en aluminium de 85%. Dans cette gamme d'épaisseurs, la vitesse de sous-gravure augmente de façon significative lorsque l'on augmente l'épaisseur totale du super-réseau. Ce type de comportement a déjà été observé plusieurs fois lors du soulèvement de couches minces via le procédé ELO [Koteswara Rao 2000, Schermer 2000, van Niftrik 2007]. Cependant, dans ces études une force extérieure était appliquée afin de courber les couches soulevées lors de la sous-gravure. Si on se réfère aux travaux de Yablonovitch et al. [Yablonovitch 1987], en absence de courbure et dans le cadre d'un mécanisme de gravure contrôlé par la diffusion, nous ne devrions pas avoir d'influence de l'épaisseur du canal. Au contraire, afin de faciliter l'évacuation des produits de la réaction du front de gravure, ils préconisent même l'emploi de très fines couches sacrificielles (de l'ordre de 2 nm). Ce modèle a été complété par les travaux de van Niftrik et al. [van Niftrik 2007] qui mettent en avant un double mécanisme diffusionnel et réactionnel, avec la formation de produits de

réaction non volatils sur les parois du canal de sous-gravure (AlF_3 ou arsenic notamment) pouvant limiter les cinétiques de sous-gravure. De plus, ils ont aussi démontré l'influence de la contrainte dans la couche sacrificielle sur le mécanisme réactionnel de sous-gravure. Ces mêmes phénomènes pourraient avoir lieu dans notre cas avec, en plus, la possible présence de particules d'InAs ou d'indium.

L'étude de Koteswara Rao et al. [Koteswara Rao 2000] démontre, quant à elle, l'existence d'une épaisseur minimale de canal, autour de 10 nm pour la gravure de AlAs vs. GaAs, qui délimite la « frontière » à partir de laquelle ces effets réactionnels deviennent prépondérants. En deçà, le modèle diffusionnel prévaut. Au vu des épaisseurs utilisées pour les super-réseaux dans notre étude, nous pouvons envisager qu'une fois encore le comportement d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM lors de la sous-gravure est assez similaire à celui des couches d'Al(Ga)As sur GaAs. Nous pouvons donc considérer un mécanisme diffusionnel comme étant le mécanisme limitant de la sous-gravure de nos super-réseaux.

3.4.4.3 Dopage de type p

Plusieurs matériaux III-V sont gravés selon une réaction d'oxydo-réduction [Notten 1991]. De plus, l'AlAs s'oxydant facilement dans l'eau et l'air [Dallesasse 1990], il est fort probable qu'une telle réaction ait lieu à l'interface. Cette réaction nécessite l'apport de trous qui peut être réalisé par un dopage de type p.

Pour évaluer ce paramètre, 3 super-réseaux de même composition ($[\text{Al}]=80,8\%$ et $h_c(\text{SL})=5,6$ nm) ont été dopés à différents niveaux. Le premier n'a pas subi de dopage intentionnel, le dopage non intentionnel des couches InAlAs épitaxiées dans le réacteur MBE utilisé étant de type n et situé dans la gamme 5.10^{15} - 1.10^{16} cm^{-3} . Les deux autres ont été intentionnellement dopés de type p (Béryllium) à 1.10^{18} et 5.10^{18} cm^{-3} . Les vitesses de sous-gravure de ces échantillons sont présentées sur la Figure 3.6.

On remarque que le dopage de type p augmente par un facteur 2 la vitesse de sous-gravure du super-réseau par la solution HF. C'est un paramètre à retenir pour ajuster le cas échéant le procédé ELO pleine plaque. Il est important de noter qu'aucune augmentation de la densité de défauts n'a été mesurée par cartographie de PL lorsque les dopants de type p ont été introduits dans les super-réseaux.

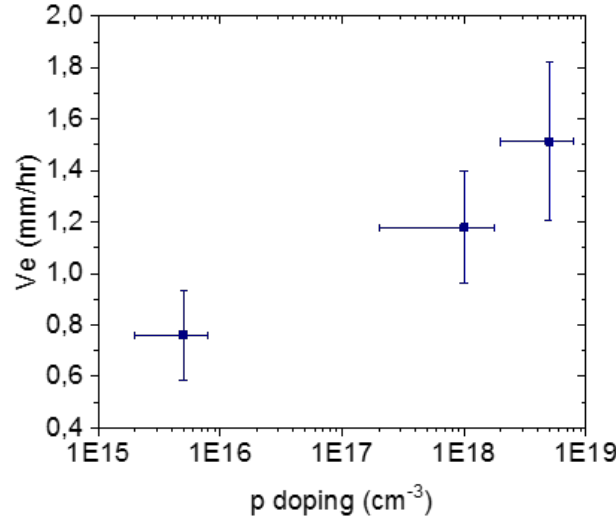


FIGURE 3.6 – Vitesse de sous-gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C en fonction du niveau de dopage de type p d'un super réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,2 nm/2x1 nm ([Al]=80,8% et $h_c(\text{SL})=5,6\text{nm}$).

3.4.5 Activation thermique de la sous-gravure

La plupart des réactions chimiques sont fortement accélérées par une activation thermique, c'est à dire par une augmentation de la température du milieu ambiant. Afin de vérifier l'impact de la température sur la vitesse de sous-gravure, trois échantillons différents ont été sous-gravés à différentes températures. Le premier échantillon est composé d'une couche de 1 μm de GaAs couvrant la couche sacrificielle d'AlAs de 30 nm d'épaisseur, crûes sur un substrat de GaAs par MOCVD. Les deux autres échantillons possèdent la structure standard épitaxiée sur substrat d'InP (voir Figure 3.1). La couche sacrificielle de ces deux échantillons est composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM, respectivement de 3x2,1 nm/2x1 nm ([Al]=85% et $h_c(\text{SL})=8,5\text{nm}$) et de 3x1,5 nm/2x1 nm ([Al]=84% et $h_c(\text{SL})=6,5\text{nm}$). Les vitesses de sous-gravure de ces différents types de couches sacrificielles en fonction de la température d'une solution HF 20% vol. sont présentées sur la Figure 3.7.

La vitesse de sous-gravure augmente de façon exponentielle avec la température de la solution. Ce type de comportement est bien connu et est parfaitement modélisé par l'équation d'Arrhenius [van Niftrik 2007] :

$$V_e = V_{e,0} e^{-E_a/k_b T} \quad (3.1)$$

avec V_e la vitesse de sous-gravure, $V_{e,0}$ la vitesse de sous-gravure à température infinie, E_a l'énergie d'activation de la réaction, T la température et k_b la constante de Boltzmann.

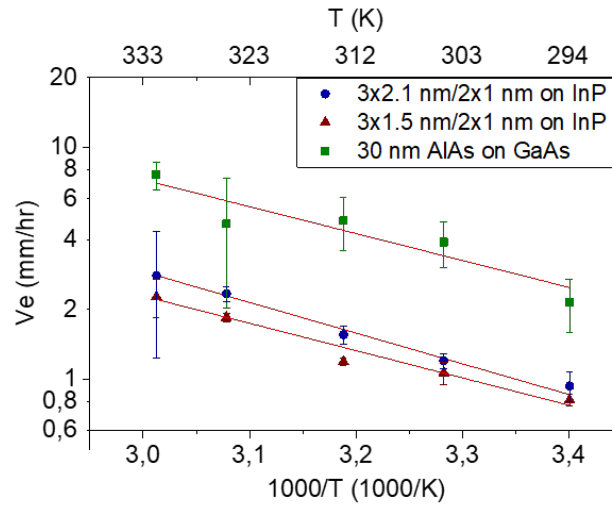


FIGURE 3.7 – Vitesse de sous-gravure en fonction de la température d’une solution HF 20% vol. d’une couche sacrificielle constituée soit d’un super-réseau AlAs/InAlAs LM, respectivement de 3x2,1 nm/2x1 nm ([Al]=85% et $h_c(\text{SL})=9,0$ nm) et de 3x1,5 nm/2x1 nm ([Al]=84% et $h_c(\text{SL})=6,5$ nm) sur InP, soit d’une couche de 30 nm d’épaisseur d’AlAs sur GaAs. Les lignes rouges représentent les meilleurs ajustements de courbes obtenus en utilisant l’équation 3.1.

Les valeurs obtenues en ajustant les courbes avec l’équation 3.1 sont compilées dans le Tableau 3.4.

Type de ScL	[Al] (%)	$V_{e,0}$ (mm/h)	E_a (eV)
3x1,5 nm/2x1 nm / InP	83,2	$7,8 \cdot 10^4$	0,23
3x2,1 nm/2x1 nm / InP	85	$2,8 \cdot 10^5$	0,26
AlAs 30 nm / GaAs	100	$2,2 \cdot 10^5$	0,23

Tableau 3.4 – Vitesse de sous-gravure à température illimitée et énergie d’activation de différentes couches sacrificielles calculées à partir de la Figure 3.7.

Les valeurs obtenues pour les super-réseaux sont proches de celle d’une couche d’AlAs épaisse sur GaAs. Les valeurs un peu plus basses obtenues pour les super-réseaux pourraient s’expliquer par l’épaisseur et la concentration en Al qui sont plus faibles.

Ces valeurs confirment que le procédé de sous-gravure est principalement limité par la diffusion [van Niftrik 2007] comme pressenti dans l’étude 3.4.4. Il est important de remarquer que les super-réseaux utilisés présentent des densités de défauts assez faibles ($5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$ sur les cartographies de PL) et des vitesses de sous-gravure supérieures à 1 mm/h sur les mésas de tailles micrométriques mais aussi sur des échantillons allant jusqu’à $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Pour des dimensions plus grandes, c’est à dire des plaques complètes, la vitesse de sous-gravure devrait être augmentée en appliquant un rayon de courbure sur la couche mince cristalline soulevée.

3.4.6 Sous-gravure complète des mésas

Afin de vérifier que le procédé ELO, c'est à dire le soulèvement complet de la structure, pouvait être réalisé en utilisant un super-réseau, un échantillon structuré (mésas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à $600 \times 600 \mu\text{m}^2$) ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$ a été plongé pendant 15 min dans une solution HF 40% vol. à 21°C . Comme le montre la Figure 3.8.a, les membranes sont bien entièrement sous-gravées, mais seulement certaines parties de la membrane se détachent. Il se pourrait que le rapport d'aspect « épaisseur de la membrane (qui ne fait que 160 nm d'épaisseur) sur la profondeur de sous-gravure (plusieurs dizaines de μm) » entraîne un rabattement de la membrane vers le bas à certains endroits, empêchant ainsi cette dernière de se décoller complètement. On peut aussi remarquer la fragilité importante des membranes fines qui présentent de nombreux morceaux cassés.

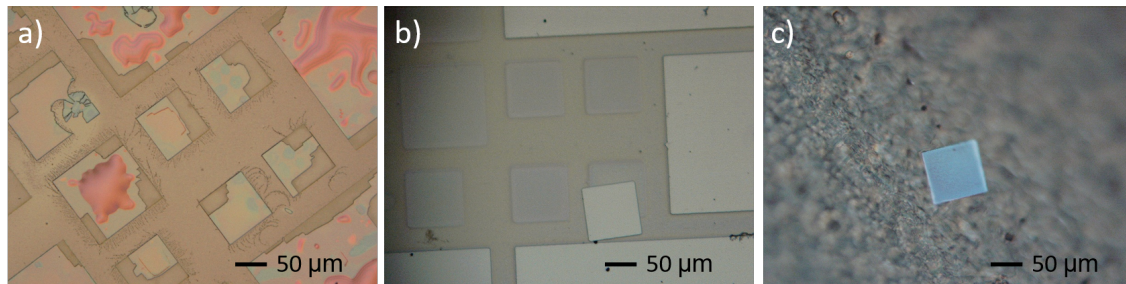


FIGURE 3.8 – Images au microscope optique d'un échantillon ayant une couche sacrificielle composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$: a) avec une membrane supérieure de 160 nm d'épaisseur, les mésas ont été entièrement sous-gravées ; b) avec une membrane supérieure de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, seul les mésas avec des dimensions latérales inférieures à $100 \mu\text{m}$ ont été entièrement sous gravées et soulevées de la partie inférieure ; c) image de la membrane de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur soulevée du substrat et reportée sur un ruban adhésif.

Un autre échantillon avec le même super-réseau mais avec une membrane supérieure beaucoup plus épaisse ($2 \mu\text{m}$) a subi un procédé similaire, mais avec une sous-gravure ne durant que 4 min (la profondeur de sous-gravure devrait être aux alentours de $100 \mu\text{m}$). On remarque alors (Figure 3.8b)) que les mésas de plus petites dimensions se sont détachées du substrat, ne restant alors que le socle InAlAs/InP tampon, structuré par l'étape de transfert RIE (carrés gris). Il est même possible de récupérer ces vignettes en appliquant un ruban adhésif sur l'échantillon (Figure 3.8.c).

Ce résultat démontre la faisabilité de soulever des petites membranes. Leur manipulation post-gravure nécessitera forcément la mise en place d'une technique de transfert impliquant un support adapté.

3.5 Sous-gravure et contraintes dans les couches semi-conductrices

Afin de comprendre l'effet de la contrainte dans les couches III-V sur les vitesses de sous-gravure, des structures similaires ont été épitaxiées sur GaAs et sur InP. Les structures sur GaAs sont composées d'une couche tampon GaAs de 1000 nm d'épaisseur, suivie par la croissance de la couche sacrificielle, puis d'une couche de 150 nm de GaAs. Les structures épitaxiées sur InP sont les structures tests déjà utilisées précédemment. Deux types de couche sacrificielle différents ont été réalisés : la première est composée d'une simple couche d'AlAs de 5 nm d'épaisseur, la seconde est composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/2x1,1 nm. Les schémas de ces structures sont présentés sur la Figure 3.9

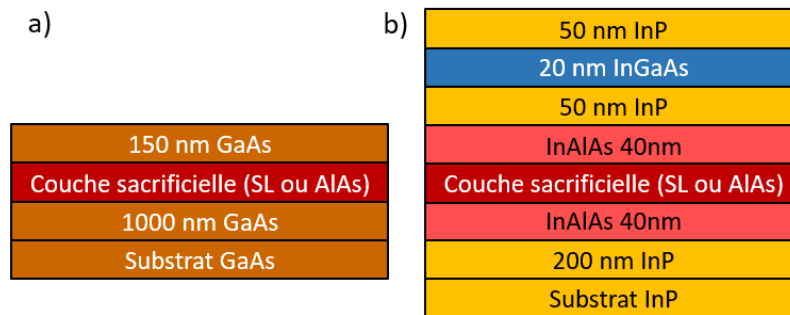


FIGURE 3.9 – Schémas des structures utilisées pour comparer la vitesse de sous-gravure épitaxiées sur un substrat de : a) GaAs et b) InP.

Ces structures ont subi les mêmes étapes de fabrication que les structures crûes sur InP, c'est à dire la définition de mésas par lithographie UV puis le transfert par gravure plasma. Les échantillons subissent ensuite une sous-gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C pendant 1 min. Les vitesses de sous-gravure de ces couches sacrificielles et de leurs homologues sur substrats d'InP sont présentées dans le Tableau 3.5.

Type de ScL	$V_e(\text{InP})$ ($\mu\text{m}/\text{minh}$)	$V_e(\text{GaAs})$ ($\mu\text{m}/\text{min}$)
AlAs 5 nm	81,2	2,9
AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/2x1,1 nm	33,2	32,3

Tableau 3.5 – Vitesses de sous-gravure de couches sacrificielles crûes sur substrats d'InP et de GaAs.

On remarque que le super réseau AlAs/InAlAs 3x2,1 nm/ 2x1 nm montre les mêmes vitesses de sous-gravure sur GaAs que sur InP. Par contre, la vitesse de sous-gravure de la couche d'AlAs simple de 5 nm sur InP est 28 fois plus élevée que

sur GaAs. Trois hypothèses principales pourraient être avancées pour expliquer ce résultat :

- La présence de défauts dus à la relaxation dans la couche sacrificielle
- Une augmentation de la diffusion due à des phénomènes de mouillage des bords du canal ou à une courbure des couches supérieures
- Une accélération de la réaction chimique qui pourrait être due à la contrainte intrinsèque de la couche sacrificielle

Ces différents points vont être développés dans la suite.

3.5.1 Défauts dans la couche sacrificielle

Comme observé dans le chapitre précédent, les défauts de relaxation sont principalement composés de dislocations. Les dislocations pourraient entraîner l'apparition de chemins de diffusion au sein de la couche sacrificielle [Dong 1998], ce qui accélérerait la gravure des couches. Comme la couche d'AlAs de 5 nm d'épaisseur sur InP est fortement défectueuse, il est possible que ces défauts impactent la vitesse de sous-gravure.

Cependant les super-réseaux sur GaAs et InP ne sont pas, ou très peu, défectueux et montrent pourtant des vitesses de sous-gravure assez importantes de plusieurs dizaines de microns par minute. De plus, nous avons réalisé une structure sur InP avec une couche simple d'AlAs de 2,5 nm d'épaisseur. Celle-ci semble très peu défectueuse, comme montré sur la Figure 3.10, et nous avons pourtant obtenu une vitesse de sous-gravure de plus de 36,6 $\mu\text{m}/\text{min}$. Cette valeur est toujours largement supérieure à celle obtenue avec la couche de 5 nm d'AlAs sur GaAs.

Sur cette même Figure 3.10, on peut voir que des super-réseaux, avec des densités de défauts différentes dues à des températures de croissance différentes, montrent des vitesses de sous-gravure similaires.

De ces différents résultats, on peut conclure que la densité de défauts ne semble pas impacter la vitesse de sous-gravure, ce qui est un avantage car l'objectif est d'utiliser des couches sacrificielles peu ou pas défectueuses.

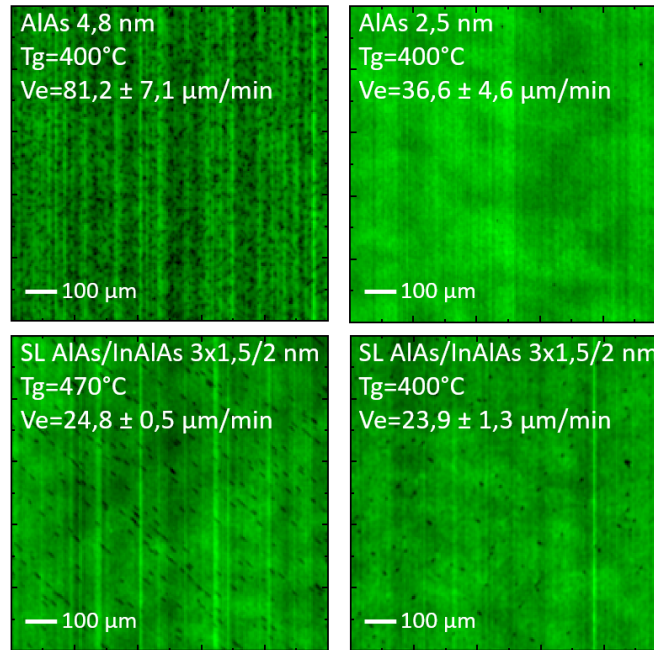


FIGURE 3.10 – Cartographie d'intensité PL $1 \times 1 \text{ mm}^2$ du puits quantique d'InGaAs crû au-dessus : a) de 4,8 nm d'AlAs ($T_g=400^\circ\text{C}$) ; b) de 2,5 nm d'AlAs ($T_g=400^\circ\text{C}$) ; c) d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=470^\circ\text{C}$) ; d) d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM $3 \times 1,5 \text{ nm} / 2 \times 1 \text{ nm}$ ($T_g=400^\circ\text{C}$), et les vitesses de sous-gravure associées à ces couches sacrificielles.

3.5.2 Diffusion des espèces vers le front de gravure

Comme présenté précédemment, la diffusion des espèces chimiques joue un rôle important sur la vitesse de sous-gravure. Il se peut donc que les différences de vitesses de sous-gravure soient dues à ce phénomène. On peut envisager deux mécanismes accélérant cette diffusion sur InP par rapport à GaAs. Le premier est dû, d'après Kim et al. et Wu et al. [Wu 2014, Kim 2017c], à un meilleur mouillage des bords du canal de sous-gravure. Le second serait une courbure provenant de contraintes dans les couches supérieures. Ces deux mécanismes sont présentés dans la suite.

3.5.2.1 Mouillage de la solution HF sur les bords du canal

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'utilisation d'acétone en tant que solvant à la place de l'eau peut permettre d'accélérer la vitesse de sous-gravure sur GaAs [Maeda 1997, Wu 2014, Geum 2016]. Trois mécanismes permettant cette accélération sont avancés : une plus grande concentration de HF non dissocié, un meilleur mouillage de la surface (grâce à un effet surfactant) et une plus faible quantité de résidus de sous-gravure. Les deux derniers facteurs sont expliqués par un meilleur mouillage (faible angle de contact) de la surface de GaAs par les solvants,

ce qui évite la création de bulles de gaz provenant de la réaction qui ralentissent la diffusion des espèces actives du HF vers le front de gravure.

Cependant, Kim et al. [Kim 2017c] ont remarqué que ce phénomène n'était pas visible pour la sous-gravure d'AlAs sur un substrat d'InP. L'ajout de solvants ralentirait même la vitesse de sous-gravure, ce ralentissement étant expliqué par une passivation de la surface d'AlAs par les solvants. Ils ont aussi observé une vitesse de sous-gravure (dans une solution HF :H₂O) plus élevée d'une couche d'AlAs de 10 nm d'épaisseur sur un substrat d'InP comparé à celle de cette même couche sur un substrat de GaAs. Cette différence est expliquée par un meilleur mouillage des surfaces d'InP et par une plus haute concentration de HF non-dissocié dans la solution HF :H₂O que dans la solution HF :acétone.

Wu et al. et Kim et al. [Wu 2014, Kim 2017c] avancent donc les mêmes arguments pour expliquer les différences de sous-gravure observées. Cependant, certains résultats sont un peu contradictoires notamment car les vitesses de sous-gravure obtenues avec une solution HF :isopropanol et HF :méthanol sont plus lentes qu'avec une solution HF :acétone, alors que les angles de contact de ces solutions sur une surface de GaAs sont plus faibles que celui d'une solution HF :acétone.

Il se pourrait, tout de même, que les vitesses de sous-gravure plus importantes mesurées sur le substrat d'InP comparées à celles mesurées sur le substrat de GaAs proviennent d'un meilleur mouillage des bords du canal. Dans notre cas, Les bords du canal sont composés d'InAlAs LM sur InP et de GaAs sur GaAs. Il a donc été décidé de mesurer les angles de contact d'une goutte d'eau sur ces alliages ainsi que sur InP et InGaAs.

Ces mesures sont présentées dans le Tableau 3.6. Elles ont été réalisées avant et après différents traitements chimiques humides de la surface.

Surface	Angle de contact (°)			
	InGaAs	InP	InAlAs	GaAs
Non traitée	51	42	86	46
HF 5 min	80	44	88	81
HCl :H ₂ O (3 :1)	81	-	71	72
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O (5 :1 :1) 1 min	-	20	-	40
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O (5 :1 :1) 1 min + HF 20% vol. 5 min	-	23	-	80

Tableau 3.6 – Angle de contact (en degré) d'une goutte d'eau dé-ionisée à la surface de différents alliages III-V, avant et après désoxydation dans une solution BOE pendant 5 min.

Le traitement H₂SO₄ :H₂O₂ :H₂O (5 :1 :1) sur GaAs et InP permet de retrouver des surfaces propres en éliminant les résidus carbonés possiblement présents en surface. Ces surfaces sont donc très proches de celles qui seront en contact avec la

solution HF pendant la sous-gravure. Ce traitement n'a pas pu être effectué sur les couches InGaAs et InAlAs, car il les grave rapidement et ces alliages n'étaient disponibles qu'en couches minces. Les surfaces d'InP et de GaAs sont hydrophiles après ce traitement (angle de contact $< 45^\circ$). En revanche, le traitement HF rend la surface de GaAs hydrophobe alors que la surface d'InP reste hydrophile. La surface d'InGaAs semble avoir le même comportement que celle de GaAs dans les solutions HF et HCl. Enfin, la surface d'InAlAs semble avoir un comportement particulier présentant en permanence un comportement hydrophobe.

A la vue de ces résultats et en comparant les cinétiques de gravure du Tableau 3.5, il est difficile de conclure quant à l'impact du mouillage des surfaces d'InAlAs et de GaAs sur la vitesse de sous-gravure ces deux matériaux n'ayant pas la même réaction au traitement HF. D'une part, la couche d'InAlAs est très hydrophobe quel que soit le traitement effectué, et il paraît donc peu probable que cette surface permette une meilleure diffusion des espèces dans le canal (d'après les arguments avancés dans la littérature). D'autre part, l'InP présente une meilleure mouillabilité dans la solution HF que le GaAs ce qui pourrait ainsi faciliter la diffusion des espèces en solution aux abords des surfaces composées d'InP (arrière du substrat, face avant et bords de l'échantillon).

A ce stade nous ne pouvons donc que formuler des hypothèses. Pour avoir plus de certitudes sur ce phénomène et son impact sur la sous-gravure, il faudrait réaliser une étude plus approfondie en réalisant, par exemple, la sous-gravure d'une couche sacrificielle d'AlAs en utilisant des surfaces hydrophiles, telles que l'InP ou l'InGaP (sur GaAs), en tant que bords du canal de sous-gravure.

De plus, pour bien évaluer le comportement des différentes surfaces dans la solution HF, il faudrait réaliser la mesure de l'angle de contact en utilisant une goutte composée de HF et non pas d'eau. Cette mesure n'était pas possible avec l'équipement utilisé durant cette étude.

Il faut donc sûrement envisager d'autres phénomènes pour expliquer ces différences de sous-gravure.

3.5.2.2 Contrainte dans les couches supérieures

La croissance épitaxiale pseudomorphe génère des contraintes qui pourraient expliquer l'accélération de la sous-gravure en modifiant l'ouverture du canal de diffusion des réactants. On peut remarquer en effet qu'une couche de 4,8 nm d'épaisseur d'AlAs partiellement contrainte sur InP, est gravée 28 fois plus rapidement que la même couche non contrainte épitaxiée sur GaAs. Ces contraintes sont présentes dans la couche sacrificielle mais vont aussi avoir un effet sur les couches supérieures. Par ailleurs, pendant la croissance de structures comprenant des alternances de couches

à base de phosphures et d'arséniures, il est possible que des alliages III-AsP (avec une concentration d'1% d'As) apparaissent aux interfaces. De même, lorsque des couches GaAs sont épitaxiées au-dessus de couches comprenant de l'indium, il est possible qu'une couche d'InGaAs (avec 1% d'indium) se forme au bas de la couche GaAs (voir Figure 3.11).

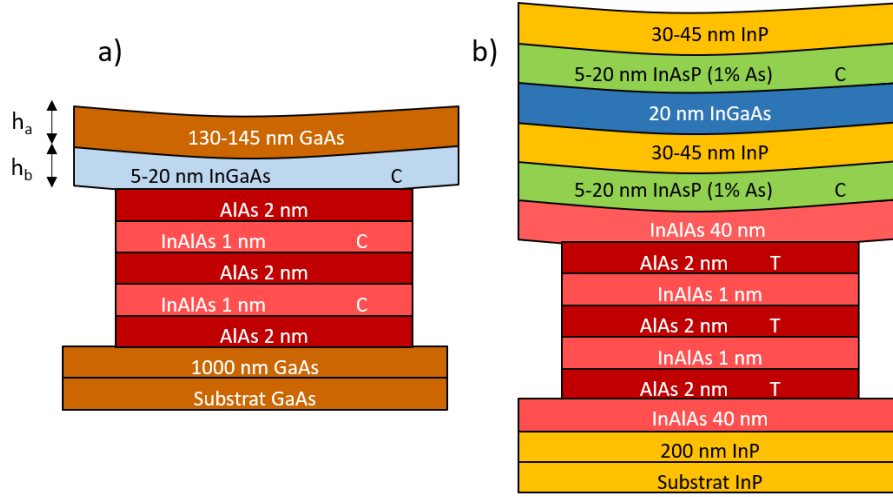


FIGURE 3.11 – Schémas de la structure utilisée pour évaluer la vitesse de sous-gravure d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x2 nm/2x1 nm : a) sur GaAs et b) sur InP. Les lettres C (compression) et T (tension) indiquent les couches contraintes.

Le fait qu'un gradient de contraintes apparaisse dans la membrane supérieure (surtout si une couche en compression est située vers le bas de la membrane), peut provoquer une courbure vers le haut de la membrane lors de la sous-gravure. On peut alors calculer la courbure, après sous-gravure pour différentes épaisseurs de couches contraintes, qui pourraient se former pendant la croissance avec l'équation 3.2 [Danescu 2013] :

$$\rho = -\frac{h_a^2(1 + h_b/h_a)^2}{6fh_b} \quad (3.2)$$

avec ρ la courbure de la membrane supérieure après sous-gravure ; h_a , épaisseur de la couche non contrainte ; h_b , épaisseur de la couche contrainte ; f , le désaccord de maille entre la couche contrainte et le substrat.

Ce calcul permet d'évaluer la courbure qui sera présente dans les zones où la membrane a été libérée du substrat par la sous-gravure. Cette courbure ne sera en aucun cas visible sur la partie non sous-gravée qui est encore solidaire du substrat.

Pour la couche d'InAs_{0,01}P_{0,99} sur InP on peut considérer un désaccord de maille équivalent à un centième de celui d'InAs par rapport à l'InP, et donc l'estimer à 0,036%. Pour l'In_{0,01}Ga_{0,99}As sur GaAs, on utilise le même rapport sur les paramètres de maille et on obtient donc un désaccord de 0,072%. Les résultats des calculs réalisés

pour différentes épaisseurs de couches contraintes sont présentés dans le Tableau 3.7.

h_b (nm)	1	5	10	15	20
R ($1/\rho$) InP (m)	11,9	2,45	1,26	0,87	0,68
R ($1/\rho$) GaAs (m)	5,24	1,08	0,56	0,39	0,30

Tableau 3.7 – Courbure estimée des couches supérieures des structures présentées sur la Figure 3.11 pendant la sous-gravure de la couche sacrificielle.

Les courbures estimées dans les couches supérieures sont globalement comprises entre 0,5 et 10 m. Ces valeurs paraissent assez élevées par rapport aux structures utilisées pour l'étude de la sous-gravure. Ainsi une courbure d'1 m entrainerait une flèche de 1 nm au bout d'une structure de 100 μm , ce qui paraît assez faible pour accélérer la diffusion des espèces. Voncken et al. ont montré une importante accélération de la vitesse de sous-gravure pour des rayons de courbure en-dessous de 5 cm [Voncken 2002]. Cependant, il est possible que cette faible courbure entraîne une accélération de la vitesse de sous-gravure comparativement à la sous-gravure de couches ne présentant aucune courbure dans les couches supérieures.

Pour vérifier cette hypothèse, le dépôt d'une couche de Cr de 25 nm d'épaisseur a été réalisé sur les échantillons présentés précédemment a été réalisé. Le Cr contraint au-dessus de la structure permet d'imposer une courbure aux couches supérieures pendant la sous-gravure par effet d'auto-enroulement, suite à la relaxation des contraintes présentes dans la membrane supérieure et la couche de Cr. Cette couche de Cr est déposée après la gravure des mésas par plasma. La Figure 3.12 montre les images réalisées au microscope optique d'un même échantillon après sous-gravure dans une solution HF 40%. Ces images montrent bien l'effet du Cr sur l'enroulement des couches supérieures.

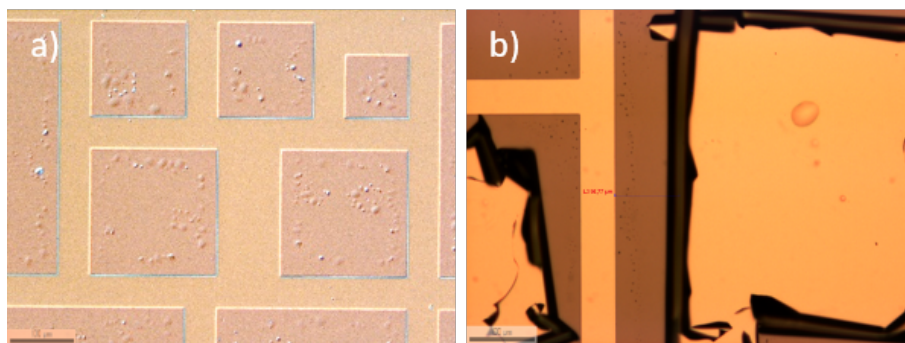


FIGURE 3.12 – Images optiques de deux échantillons : a) sans dépôt de Cr et b) avec un dépôt de Cr de 25 nm, après la sous-gravure de la couche sacrificielle composée d'une couche d'AlAs de 2,5 nm d'épaisseur crüe sur substrat d'InP.

L'effet d'une couche de Cr de 25 nm sur la courbure des couches supérieures est très visible et accélère bien la sous-gravure. Les résultats des vitesses de sous-gravure

ainsi que des rayons de courbures mesurés au microscope optique sur différents échantillons sont présentés dans le Tableau 3.8.

Substrat	ScL	Pas de Cr	Cr 25 nm		F_a
		V_e	V_e	ρ (μm)	
InP	3x2,1/2x1,1 nm	33,2	96,1	42,2	2,9
InP	4,8 nm	81,2	599	41,3	7,4
GaAs	3x2,1/2x1,1 nm	32,5	250	37,8	7,7
GaAs	4,8 nm	2,9	92,2	34,7	32,2

Tableau 3.8 – Vitesse de sous-gravure V_e (en $\mu\text{m}/\text{min}$), rayon de courbure ρ (en μm) et facteur d'accélération (F_a), mesurés pour différents échantillons ayant subi, ou non, un dépôt de Cr de 25 nm crûs sur des substrat d'InP ou de GaAs.

Les rayons de courbure mesurés sont tous du même ordre de grandeur, indiquant que les membranes étaient toutes soumises à une contrainte similaire.

Une forte accélération est visible pour tous les échantillons lors de l'application de la couche de Cr, ce qui confirme l'effet de la courbure des couches supérieures sur la vitesse de sous-gravure. Il sera donc certainement intéressant d'appliquer une courbure aux couches supérieures lors du soulèvement de couches actives.

Cependant, on peut remarquer que le facteur d'accélération n'est pas le même pour les 4 structures. Ce facteur est beaucoup plus élevé pour la couche d'AlAs simple sur GaAs. Cette structure est la seule qui ne peut pas présenter de couches contraintes dans les couches supérieures. Ce résultat appuie donc l'hypothèse d'une courbure des couches supérieures due à l'inclusion, involontaire, de couches contraintes pendant la croissance épitaxiale.

On remarque cependant que la vitesse de gravure la plus élevée est toujours celle de la couche simple d'AlAs sur InP. Le super-réseau sur GaAs montre lui aussi une vitesse de sous-gravure très élevée. Ces dernières observations montrent que l'effet de la courbure des couches supérieures n'est pas le seul facteur accélérateur de la vitesse de sous-gravure. Des structures ont alors été réalisées pour vérifier l'effet de la contrainte interne de la couche sacrificielle.

3.5.3 Vitesse de réaction

Comme démontré dans les paragraphes précédents, la sous-gravure est accélérée par une diffusion facilitée, soit par une courbure des couches supérieures soit par un meilleur mouillage des structures épitaxiées sur InP. Cependant, ce phénomène ne semble pas expliquer entièrement les vitesses de sous-gravure obtenues. Afin de supprimer tous les effets possibles dus à la formation d'alliage dans les couches supérieures, deux structures ont été réalisées (Figure 3.13). La première, épitaxiée sur InP, est composée d'une couche d'AlAs de 4,5 nm incluse entre deux couches

d'InGaAs de 150 nm. Pour cette structure, il ne peut donc pas y avoir de formation de couches d'InAsP contraintes dans les couches supérieures. La seconde est similaire sauf que la structure est réalisée sur GaAs et les couches d'InGaAs sont remplacées par des couches de GaAs. La couche d'InGaAs ayant montré le même comportement vis-à-vis du mouillage des surfaces, ce paramètre ne pourra pas produire de différence de sous-gravure dans cette expérience.

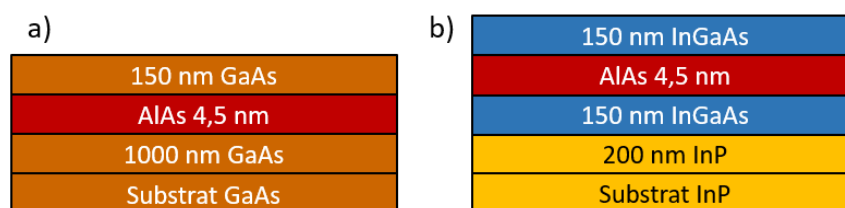


FIGURE 3.13 – Schémas des structures utilisées pour décorréler l'impact du mécanisme diffusionnel du mécanisme réactionnel sur la vitesse de sous-gravure. Structure crûe sur : a) GaAs et b) InP.

La sous-gravure a été réalisée dans une solution HF 40% vol. à 21 °C pendant 30 s. La vitesse de gravure obtenue sur la couche d'AlAs crûe sur InP est de 19,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ alors qu'elle est seulement de 3,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ pour la couche d'AlAs sur GaAs.

La contrainte intrinsèque de la couche sacrificielle est donc bien un facteur impactant la vitesse de sous-gravure. Plusieurs effets pourraient être à l'origine de cette différence de sous-gravure due à la contrainte. Le premier serait un effet atomistique provenant de liaisons plus faibles entre les atomes d'Al et d'As lorsque ces liaisons sont déformées, explication déjà avancée par Voncken et al. [Voncken 2004]. Le second pourrait être la différence d'environnement électrochimique de la couche d'AlAs (entourée d'InGaAs ou de GaAs). Il paraît cependant peu probable. Le dernier effet pourrait provenir d'un changement du gap consécutif à la contrainte de la couche d'AlAs [Pryor 2005].

Il est difficile de conclure sur l'effet impactant d'après les résultats que nous avons obtenus. Nous n'avons cependant pas prolongé cette étude, l'interprétation de ces effets étant en-dehors du champ de ce travail. Cependant, les résultats montrent bien l'importance de la gestion de la contrainte dans la couche sacrificielle et nous ont confortés dans l'utilisation d'une couche sacrificielle contrainte sur substrat d'InP.

3.5.4 Bilan des effets de la contrainte, diffusion ou réaction ?

Pour pouvoir déterminer les parts relatives des mécanismes de réaction et de diffusion dans la réaction globale de sous-gravure, trois échantillons avec des couches sacrificielles différentes ont été sous-gravés pendant des temps différents (de 30 s à 5 min). Les trois échantillons ont déjà été présentés précédemment et possèdent

une couche sacrificielle composée, soit d'une couche simple d'AlAs de 4,5 nm, crûe sur substrat de GaAs et sur substrat d'InP, tels que présentés dans le paragraphe précédent, soit d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm, avec la structure standard InP/InGaAs dans les couches supérieures, crû sur substrat d'InP (voir Figure 3.1). La Figure 3.14 présente l'évolution de la vitesse de sous-gravure de ces trois échantillons en fonction du temps.

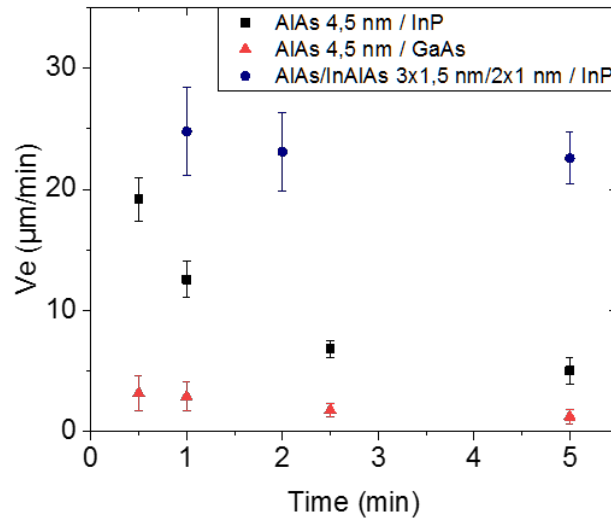


FIGURE 3.14 – Vitesse de sous-gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C en fonction du temps de gravure pour trois échantillons ayant une couche sacrificielle composée d'une couche simple d'AlAs de 4,5 nm crûe sur un substrat de GaAs ou d'InP ou d'un super-réseau de AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm crû sur substrat d'InP.

On peut immédiatement remarquer que la vitesse de sous-gravure des 3 couches sacrificielles diminue lorsque le temps de gravure augmente, ce qui est caractéristique d'une sous-gravure limitée par un mécanisme diffusionnel. Cependant, cette diminution n'est pas semblable pour les trois échantillons. L'échantillon avec le super-réseau sur InP qui présente des couches contraintes dans les couches supérieures est beaucoup moins impacté par les phénomènes de diffusion. Les deux échantillons avec une couches simple d'AlAs sur GaAs et sur InP sans couches contraintes sont beaucoup plus impactés par la diffusion. Ce résultat confirme bien les résultats obtenus précédemment. Il est donc clair que deux phénomènes impactent la vitesse de sous-gravure : un phénomène réactionnel et un phénomène diffusionnel. Ces deux phénomènes permettent d'accélérer la sous-gravure de super-réseaux (ou de couches simples d'AlAs) épitaxiés sur InP. Ce résultat conforte donc le choix des super-réseaux qui permettent d'obtenir des vitesses de sous-gravure importantes tout en évitant l'apparition de défauts dans la structure.

3.6 Conclusion sur la sous-gravure des super-réseaux

Ce chapitre a mis en lumière l'impact de nombreux paramètres sur la vitesse de sous-gravure d'un super-réseau. Les paramètres qui jouent un rôle prépondérant proviennent d'abord de la composition du super-réseau. En effet, la composition moyenne en aluminium ainsi que l'épaisseur du super-réseau vont fortement impacter la vitesse de sous-gravure. Ces phénomènes ont déjà été observés par d'autres auteurs dans la littérature. Il a aussi été remarqué que le dopage de type p du super-réseau pouvait permettre d'augmenter la vitesse de sous-gravure. Finalement, la température de la solution impacte, elle aussi, fortement la vitesse de sous-gravure en suivant une loi d'Arrhenius. Ces premières conclusions se rapprochent assez fortement de ce qui a pu être observé dans la littérature sur des couches Al(Ga)As(P) sur substrats de GaAs. Il est alors possible d'obtenir des vitesses de sous-gravure relativement élevées avec un super-réseau peu défectueux. Des vitesses de sous gravure d'environ 1,5 mm/h ont ainsi été obtenues dans une solution HF 40% vol. à température ambiante. Des vitesses de plusieurs mm/h ont ainsi été obtenues lorsque la solution est chauffée à une température voisine de 60 °C.

Il a été aussi observé une forte différence de sous-gravure entre les couches sacrificielles crûes sur InP et sur GaAs. Il a été démontré que cette différence provient à la fois de phénomènes réactionnels et diffusionnels. Les mécanismes de diffusion seraient favorisés par les contraintes présentes dans les couches supérieures lors de la croissance sur InP, et/ou par le mouillage de la solution sur les bords du canal. Les mécanismes réactionnels semblent être favorisés par la contrainte interne aux couches sacrificielles crûes sur un substrat d'InP.

La mise en lumière de ces différents paramètres permet donc d'envisager des vitesses de sous-gravure très élevées (plus de 5 mm/h) pour un soulèvement pleine plaque en utilisant un super réseau AlAs/InAlAs LM 3x2,1 nm/ 2x1 nm dopé p à 1.10^{19}cm^{-3} , ce type de super-réseau impliquant des densités de défauts très faibles dans les couches actives.

Enfin, pour un soulèvement de membranes pleine plaque, celui-ci devra être réalisé en appliquant une courbure extérieure sur les couches soulevées via un montage dédié.

Chapitre 4

Report et soulèvement de cellules solaires InGaAs

4.1 Introduction

Les chapitres précédents ont été dédiés à l'élaboration et l'étude d'une couche sacrificielle permettant de soulever une couche mince cristalline de semi-conducteurs III-V à petit gap épitaxiée sur un substrat d'InP. Une fois cette étape validée, les étapes suivantes sont le soulèvement et la fabrication de composants sur de telles couches minces cristallines. Il nous est d'ailleurs apparu dans le chapitre précédent qu'il était nécessaire de réaliser un collage (permanent ou non) sur un support mécanique avant le soulèvement de la couche mince. En effet, ces couches paraissent difficiles à manipuler sans l'utilisation d'un superstrat. Dans le cadre de cette étude, il a été décidé de réaliser un collage permanent qui doit permettre le contact face arrière des cellules solaires, l'objectif étant de diminuer le nombre de manipulations de la couche mince après soulèvement. Afin de satisfaire à cet objectif des structures de cellules solaires inversées ont été spécifiquement crues par MBE.

Deux types de collage différents ont été étudiés : le premier est appelé « transition de phase liquide » et n'a jamais été utilisé auparavant pour réaliser le procédé ELO, le second est plus usuel dans le procédé ELO et est appelé « thermocompression ». Tout d'abord, une étude sur la résistance chimique des différents matériaux envisagés pour réaliser le collage dans les différentes solutions utilisées pour la fabrication de cellules solaires via le procédé ELO sera présentée. Ensuite, la description des deux types de collage ainsi que les résultats obtenus seront exposés puis le procédé de soulèvement des couches minces sera décrit. L'utilisation d'un procédé de pré-isolation des cellules solaires avant collage et ses effets sur la vitesse de soulèvement seront aussi exposés. Finalement la fabrication des cellules solaires en couches minces cristallines et leur caractérisation seront présentées.

4.2 Choix du superstrat

Pour pouvoir manipuler une couche mince obtenue par sous-gravure de la couche sacrificielle, il est nécessaire de coller la couche mince avant le soulèvement sur un support mécanique appelé superstrat. Le choix du superstrat doit satisfaire plusieurs critères (classés par ordre de priorité) :

- Résistance aux attaques chimiques utilisées pour réaliser le soulèvement et la fabrication
- Flexibilité pour faciliter le soulèvement
- Conduction thermique (et si possible électrique) pour évacuer la chaleur lors de l'opération des cellules sous-concentration

4.2.1 Superstrats envisagés

Le polymère polyimide (Kapton®) présente une très grande résistance aux différentes attaques chimiques qui pourront être utilisées durant le procédé de fabrication. De plus, il est utilisé dans le packaging pour l'électronique [Lu 2018] ainsi que dans le procédé ELO en tant que superstrat [Lee 2010, Kim 2016] grâce à sa grande flexibilité. Il possède cependant une conductivité thermique assez faible (0,12 à 0,46 $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) comparée à celle du cuivre (environ 350 $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) qui est généralement utilisé comme support pour les cellules solaires multi-jonctions. Ces feuilles de polyimide existent aussi commercialement avec une couche de cuivre déposée en surface et sont alors dénommées Pyralux®.

Il est cependant possible d'envisager d'autres superstrats avec de plus grandes conductivités thermiques et électriques, tels que les métaux sous forme de feuilles minces qui présentent alors une certaine flexibilité. Cependant, les métaux peuvent être assez peu résistants aux attaques chimiques et montrent généralement des signes de corrosion dans les solutions HF. La résistance à cette dernière solution est la propriété la plus importante car les procédés de soulèvement peuvent être longs, comme on l'a vu dans le chapitre précédent. Le nickel devrait présenter des résistances suffisantes aux différentes solutions qui sont généralement utilisées durant la fabrication des cellules solaires. De plus, les alliages métalliques comprenant du nickel présentent généralement de bonnes résistances à la corrosion dans une solution HF [Osborne 2002, Jang 2009]. Par exemple, le Kovar qui est un alliage métallique FeNiCo possédant un coefficient d'expansion thermique proche des matériaux III-V pourrait aussi être un candidat intéressant. Le cuivre offre aussi de bonnes résistances à de nombreuses attaques chimiques et notamment aux solutions HF [Antonovskaya 1961].

4.2.2 Résistance chimique

La résistance chimique de ces différents substrats a été évaluée en les plongeant dans les solutions utilisées pour le soulèvement et la fabrication des cellules solaires en couches minces. Le Tableau 4.1 montre la variation de masse des substrats en fonction de l'attaque chimique utilisée. Les substrats testés sont des feuilles de :

- Kapton de 25 μm d'épaisseur avec un dépôt métallique composé de Cr/Pt/Au (25/10/250 nm) ou de Cr/Ni/Au (25/300/10 nm)
- Pyralux de 25 μm d'épaisseur avec 9 μm de cuivre
- Nickel de 25 μm d'épaisseur
- Kovar de 25 μm d'épaisseur

Superstrat	Variation de masse (%)			
	HF	NH ₄ OH	HCl :H ₂ O (3 :1)	H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ (1 :1)
Kapton/Cr/Pt/Au	-0,01	-0,09	-0,12	-0,14
Kapton/Cr/Ni/Au	-0,11	-0,01	-0,12	-0,07
Pyralux	0,02	0,08	-0,46	-3,72
Nickel	-0,02	0,01	-0,52	-0,02
Kovar	-0,23	0,01	-0,38	-0,07

Tableau 4.1 – Variation de masse en % par rapport à la masse initiale pour les différents substrats envisagés après différents traitements chimiques utilisés pour la fabrication de cellules solaires via ELO. Les solutions chimiques utilisées sont les suivantes : HF 40% vol. pendant 30 min (HF), NH₄OH :H₂O₂H :H₂O (1 :5 :50) pendant 5 min (NH₄OH), HCl :H₂O (3 :1) pendant 5 min (HCl), H₃PO₄ :H₂O₂ (1 :1) pendant 5 min (H₃PO₄).

On remarque que seul le Pyralux montre une importante perte de masse dans la solution à base d'acide phosphorique. L'acide chlorhydrique semble aussi attaquer, mais de façon plus lente, le nickel. Des traces de corrosion sont visibles sur le nickel, le Pyralux et le Kovar après immersion dans la solution HF. Elles sont aussi visibles sur le Pyralux et le Kovar après immersion dans les solutions HCl :H₂O et H₃PO₄ :H₂O₂. Pour utiliser le cuivre, il faudrait donc l'encapsuler dans une couche protectrice. Il apparaît donc difficile de l'utiliser sauf sous la forme du Pyralux car la face avant sera protégée par le dépôt métallique servant au collage et la face arrière par le Kapton. Le nickel et le Kovar devraient être utilisables car ils présentent seulement des traces de corrosion. De plus, le dépôt de métaux servant au collage devrait permettre de protéger ces substrats.

Les métaux ont tendance à se détacher du Kapton lors d'une immersion de 20 min dans la solution HCl. Ce phénomène n'est pas observé lorsque l'on remplace la couche d'accroche de chrome par du titane. Il s'agit donc d'une gravure de la

couche de Cr par l'acide chlorhydrique. Le nickel et le Kovar sont aussi gravés dans cette solution pour des temps supérieurs à 10 min. Le soulèvement et la gravure ne sont pas visibles pour des temps de gravure courts. Lors de la fabrication de cellules solaires l'acide chlorhydrique ne sera utilisé que pour isoler les cellules solaires les unes des autres par gravure chimique par voie humide (cf procédé en annexe), et la gravure ne durera que quelques secondes. Il n'y aura donc pas de problèmes pour conserver le Cr. Le titane ne pouvant pas être utilisé car il est gravé par la solution HF. Cependant, afin de réaliser des cellules de référence en couches minces, il est envisagé de graver le substrat d'InP pour libérer la structure. Il est alors nécessaire d'utiliser une solution HCl pendant 45 min et il sera donc préférable d'utiliser du titane comme couche d'accroche pour ce cas précis.

D'après cette étude, tous les superstrats envisagés pourraient donc être utilisés. Les superstrats montrant des signes de corrosion devront être protégés par le dépôt des couches métalliques nécessaires à la réalisation du collage.

4.2.3 Qualité de surface

La qualité de surface des superstrats est un facteur important pour le choix du type de collage à utiliser ainsi que pour le choix des épaisseurs de métaux. Pour se faire des images AFM ont été réalisées afin de déterminer la rugosité de ces échantillons (voir Figure 4.1).

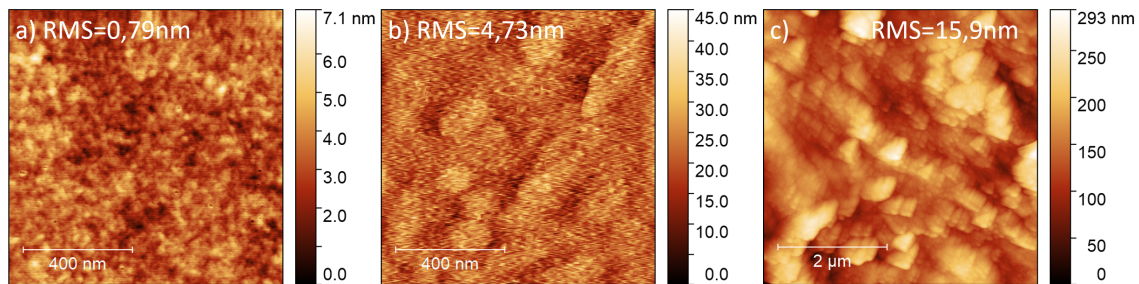


FIGURE 4.1 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et rugosité correspondante de la surface d'une feuille de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur de : a) Kapton et b) Kovar et c) nickel ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

Les feuilles de Kapton présentent des rugosités locales faibles mais légèrement supérieures à celles des substrats semi-conducteurs ($<1 \text{ nm}$). La plupart des types de collage métallique devraient donc fonctionner sur ce type de superstrat. Par contre, les feuilles métalliques présentent des rugosités beaucoup plus élevées (5-20 nm). Pour pouvoir compenser cette rugosité, il faudra utiliser un collage avec des épaisseurs de métaux beaucoup plus élevées que la rugosité mesurée ou bien utiliser un collage comprenant le passage par une phase liquide [Cunningham 2011].

4.3 Résistance de contact

La couche de contact des cellules en couches minces cristallines est constituée d'InGaAs fortement dopée p+ à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Afin de vérifier quelle couche d'accroche peut être utilisée pour réaliser le contact ohmique sur cette couche, des mesures de résistances de contact ont été réalisées avec des couches Cr/Au et Pd/Au. La méthode utilisée est la « transmission line method » avec des contacts dits « corbino » c'est-à-dire circulaires [Klootwijk 2004].

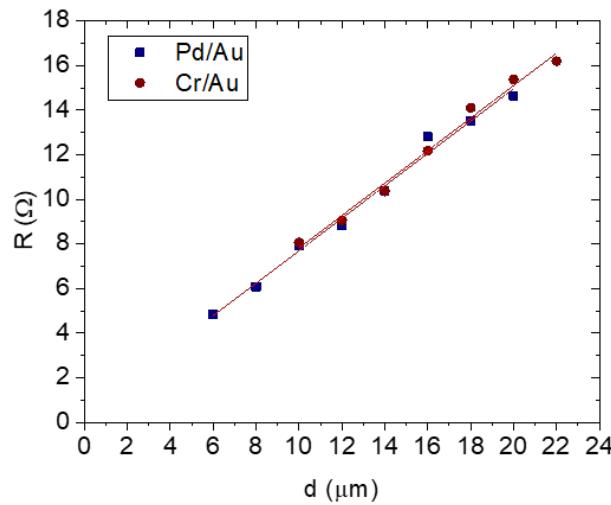


FIGURE 4.2 – Résistance mesurée par la méthode TLM circulaire en fonction de la distance entre les contacts.

Comme le montre la Figure 4.2, les résistances de contact obtenues sont très similaires pour les contacts Cr/Au et Pd/Au qui présentent respectivement une résistance de contact de $1,2.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ et $2,0.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces valeurs de résistance devraient être largement suffisantes pour la fabrication de cellules solaires InGaAs en couches minces étant donné que le dépôt est réalisé sur toute la face arrière. Une optimisation de ce contact est possible, notamment en utilisant des contacts à base de Be [Moon 2016], mais cette partie n'a pas été abordée dans ce travail.

4.4 Procédés de collage et résultats sur Si et matériaux III-V

Afin de pouvoir réaliser le contact en face arrière de la cellule, l'idéal est de réaliser un collage métallique. Deux procédés de collage différents ont été étudiés afin de réaliser le procédé ELO, le procédé de collage par thermocompression or-or qui est devenu le procédé standard pour le procédé ELO [Kim 2016, Fan 2016, Moon 2016], et le procédé de collage par transition de phase liquide qui présente plusieurs

avantages. Le premier avantage est qu'il devrait permettre d'utiliser des matériaux moins onéreux que le collage or-or et le second est la possibilité d'utiliser des superstrats avec des rugosités un peu plus élevées [Cunningham 2011]. Ces procédés, ainsi que les matériaux utilisés pour les réaliser, sont présentés dans la suite.

4.4.1 Méthodes expérimentales

Tous les collages ont été réalisés avec le wafer bonder AWB-04 de la marque Applied Microengineering Ltd (AML). Cet équipement est principalement composé d'une chambre qui peut être mise sous un vide primaire (environ 0.1 mTorr). Dans cette chambre, deux plateaux en tungstène peuvent être chauffés aux températures désirées (jusqu'à 500 °C) et une force peut être appliquée en les rapprochant.

Le procédé de collage est assez simple et consiste à la mise en contact des deux échantillons qui sont ensuite placés entre des feuilles de graphine qui servent de tampon entre les plateaux et les échantillons à coller. Ensuite, les échantillons sont portés à la température nécessaire pour le collage. La pression est appliquée lorsque les échantillons atteignent cette température et le système reste dans cet état pendant le temps indiqué dans le procédé de collage. La température est alors abaissée de 20 °C en conservant la pression puis la chambre est remise à l'air afin d'accélérer la descente en température. Une fois une température de 80 °C atteinte, la chambre est ouverte et les échantillons sortis.

Afin de vérifier que le collage est consistant, une inspection visuelle est réalisée et une pression latérale est appliquée manuellement avec des pinces. Cette première inspection est confirmée par la libération de la couche mince cristalline qui révèle plus d'informations puisque les zones non collées peuvent apparaître sous forme de bulles.

Pour libérer les membranes, deux voies différentes ont été utilisées. La première est l'élimination pure et simple du substrat en le gravant dans une solution chimique sélective. La seconde technique est le soulèvement par gravure de la couche sacrificielle du procédé ELO.

Dans ce travail, les essais de soulèvement de membranes ont été réalisés sans l'application d'une courbure extérieure par un système dédié. Le fait de ne pas appliquer de courbure durant le soulèvement a limité la taille des membranes à des surfaces de 8x8 mm². Le superstrat était tout de même maintenu en le collant (en utilisant la cire Black Wax Apiezon W) sur une surface très légèrement courbée de teflon afin d'éviter la courbure en sens inverse de l'ensemble superstrat + couche mince cristalline sous l'effet de phénomènes d'absorption de la solution acide (notamment dans le superstrat de polyimide).

Les premiers tests de soulèvement ont été réalisés sur des membranes tests pré-

sentées dans les chapitres précédents. Ces membranes sont composées d'un puits d'InGaAs compris entre deux couches d'InP dont l'épaisseur totale atteint 120 nm. Ensuite, le soulèvement a été réalisé sur des structures cellules solaires complètes faisant plus de 2 μm d'épaisseur.

4.4.2 Collage par transition de phase liquide (TPL)

Afin de pouvoir coller sur des surfaces possédant une rugosité assez élevée, il est préférable d'utiliser un collage passant par une phase liquide. Il existe plusieurs types de collage offrant cette possibilité [Cunningham 2011]. Parmi ces types de transfert, le collage par transition de phase liquide a plusieurs atouts. Le premier est qu'il permet de réaliser le report à des températures relativement basses (en fonction des matériaux utilisés) tout en résistant à des températures plus élevées par la suite. Le second est que le choix de matériaux utilisables est plus important que celui offert par le collage par thermocompression qui ne peut être réalisé qu'avec de l'or si l'on veut éviter toute étape de polissage.

4.4.2.1 Procédé de collage et métaux choisis

Ce type de collage utilise une phase liquide pour « souder » deux couches entre elles. Un métal parent est déposé sur les deux couches à coller. Ensuite, un métal, avec un point de fusion situé à plus basse température que le métal parent, est déposé sur l'une des deux couches (métal intermédiaire). Le collage est réalisé à une température supérieure à la température de fusion du métal intermédiaire. Lorsque le métal fond, il va diffuser rapidement dans les deux couches de métal parent. Ensuite, lorsque la concentration du métal intermédiaire diminue, le mélange se solidifie puis s'homogénéise par diffusion à l'état solide [Marauska 2013] pour former un composé intermétallique. Les différentes étapes qui se déroulent pendant ce collage sont décrites sur la Figure 4.3. Ce type de collage est principalement utilisé pour le packaging des MEMS.

Les métaux généralement utilisés sont le cuivre, le nickel, l'or ou l'argent pour le métal parent. Le métal intermédiaire est généralement de l'étain ou de l'indium. Dans notre cas, l'objectif était d'utiliser un collage avec des matériaux peu onéreux. L'or, l'argent et l'indium n'ont donc pas été retenus [Yoon 2013]. Il restait donc le cuivre et le nickel en tant que métal parent et l'étain comme métal intermédiaire. Comme on l'a vu précédemment, le cuivre ne présente pas une très bonne résistance aux solutions chimiques utilisées. De plus, le diagramme de phase Cu-Sn est assez complexe, ce qui entraîne la formation de plusieurs composés intermétalliques qui peuvent compliquer la gestion du collage [Guth 2010, Yoon 2013]. Par contre, en utilisant le couple de matériaux Ni-Sn, le composé Sn_3Ni_4 formé pendant le collage

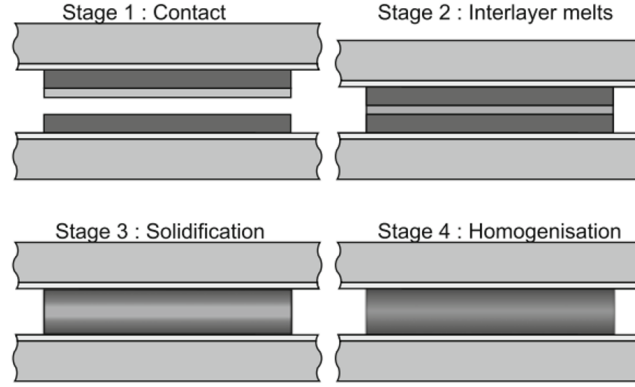


FIGURE 4.3 – Schéma de principe présentant les différentes étapes du collage TPL [Marauska 2013].

devrait être résistant aux attaques chimiques [Galazka 2014]. Le seul désavantage du collage Ni-Sn est que le composé formé Sn_3Ni_4 peut être assez cassant [Chu 2015], comparé au cas du collage Cu-Sn, mais cela ne devrait pas poser de problèmes pour notre application puisque il y a peu de sollicitations mécaniques pendant la fabrication et l'utilisation des cellules solaires. Il a donc été décidé d'étudier le système Ni-Sn ainsi que sa compatibilité avec le procédé ELO.

Pour réaliser un bon collage TPL, il est nécessaire d'obtenir une phase liquide afin de pouvoir mouiller les deux surfaces du métal parent. Pour ce faire, il est nécessaire de déposer une épaisseur suffisante de métal intermédiaire afin que tout le métal ne soit pas consommé par diffusion à l'état solide durant la montée en température. Bosco et Zok [Bosco 2004], ainsi que Maraуска et al. [Marauska 2013], ont développé un modèle pour calculer l'épaisseur nécessaire pour le système Cu-Sn. Ce même modèle peut être adapté au système Ni-Sn. L'épaisseur minimale de métal intermédiaire, h_m , est définie par l'équation 4.1 :

$$h_m = 2h_{IMC}C_{Sn}(\rho_{IMC}/\rho_{Sn})^2 \quad (4.1)$$

avec $2h_{IMC}$ l'épaisseur totale de l'alliage métallique formé par diffusion solide quand la température de fusion de l'étain est atteinte, C_{Sn} la fraction massique d'étain dans l'alliage métallique intermédiaire visé (Ni_3Sn_4), ρ_{IMC} et ρ_{Sn} , respectivement, les masses volumiques de l'alliage intermédiaire et de l'étain.

Il faut alors calculer l'épaisseur totale de l'alliage formé par diffusion à l'état solide h_{IMC} quand la température de fusion de l'étain est atteinte :

$$h_{IMC} = \sqrt{2k_{A,e}t_c} \quad (4.2)$$

avec t_c le temps de chauffage pour atteindre la température de fusion de l'étain

et $k_{A,e}$ la constante de croissance parabolique effective définie par une relation d'Arrhenius :

$$k_{A,e} = \tau / \Delta T \int_{T_i}^{T_m} k_0 e^{-(E/k_B)T} dT / \tau \quad (4.3)$$

avec τ la vitesse de chauffage, T la température, T_i la température à laquelle les échantillons sont mis en contact, T_m la température de fusion de l'étain, ΔT est la différence de température entre T_i et T_m , k_0 est le coefficient de diffusion à l'état solide, E l'énergie d'activation et k_B la constante de Boltzmann.

Les différents paramètres utilisés pour le calcul sont résumés dans le tableau 4.2.

Paramètre	Valeur	Référence
k_0	$2,2 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}$	[Lis 2016]
E	0,448 eV	[Lis 2016]
T_m	505 K	[Predel 1998]
T_i	293 K	procédé
τ	30 K/min	wafer bonder
C_{Sn}	73%	[Predel 1998]
ρ_{IMC}	$8,64 \text{ g.cm}^{-3}$	[Chen 2004]
ρ_{Sn}	$7,29 \text{ g.cm}^{-3}$	[Marauska 2013]

Tableau 4.2 – Constantes des matériaux et des paramètres utilisés pour calculer l'épaisseur minimale nécessaire.

L'épaisseur minimale d'étain nécessaire obtenue par ce calcul est de 2,3 nm. Cette épaisseur est très faible car la diffusion à l'état solide dans le système Sn-Ni est très lente. Ce résultat nous informe qu'il y a très peu de contrainte sur l'épaisseur d'étain nécessaire. On peut donc choisir l'épaisseur qui conviendra le mieux aux méthodes de dépôt des métaux et aux rugosités des superstrats utilisés. La seule contrainte est de garder une épaisseur de nickel suffisante pour éviter de consommer tout le nickel pendant le collage. D'après les densités du composé intermétallique (Ni_3Sn_4), du nickel et de l'étain, on peut définir une épaisseur $h_{Ni} > 0,5 * h_{Sn}$ qui permettra de toujours conserver une couche de Ni à la fin du collage et qui servira de barrière de diffusion entre le semi-conducteur et les métaux.

4.4.2.2 Test de collage sur substrats de Si et d'InP

Les premiers tests ont été réalisés sur des substrats de silicium de 400 μm d'épaisseur. Après nettoyage aux solvants et désoxydation (BOE 30 s), un empilement métallique Pd/Au/Ni/Sn/Au (25/150/1500/3000/50 nm) est déposé par évaporation. La couche de Pd sert de couche d'accroche, la couche d'or enfouie est utilisée pour améliorer le contact électrique, la couche de Ni sert à la fois de barrière de diffu-

sion et de métal parent pour le collage. L'étain sert de métal intermédiaire utilisé et la dernière couche d'or sert de protection contre l'oxydation. Des tests de collage en utilisant un flux, utilisé pour la désoxydation des surfaces d'étain pour le packaging, n'ont pas été concluants. L'utilisation d'un flux adapté doit pourtant être envisageable pour supprimer la dernière couche d'or dans un procédé plus industriel.

Les premiers tests ont été effectués sur des feuilles de Ni de 50 et 25 μm d'épaisseur. En plus des avantages présentés précédemment, l'utilisation de feuilles de nickel permet de ne pas effectuer de dépôt métallique sur le superstrat. Les feuilles sont simplement préparées en réalisant une désoxydation de la surface dans une solution $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1 :2) pendant 5min.

Le collage est réalisé à 280 °C pendant 20 min sous une pression de 1MPa. Les premiers résultats de ce type de collage sont présentés sur la Figure 4.4.

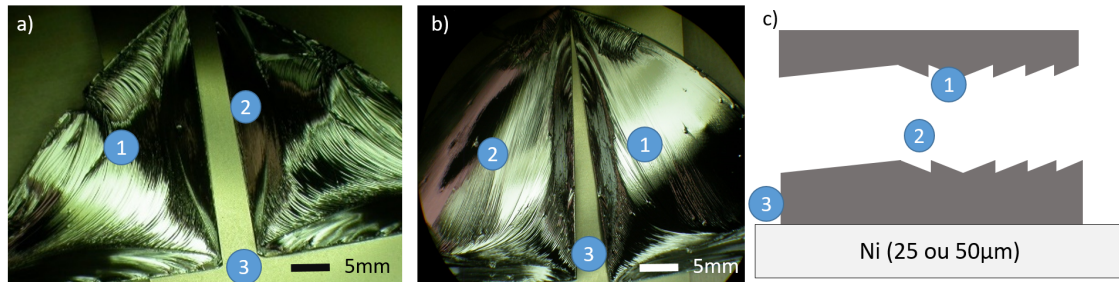


FIGURE 4.4 – Photos des échantillons de silicium collés sur les feuilles de Ni de : a) 25 et b) 50 μm d'épaisseur), en utilisant la méthode TPL avec un semi-conducteur Ni-Sn. Le schéma c) représente la fracture horizontale qui s'est propagée dans le substrat de Si.

En sortie de collage les échantillons de Si sont fracturés horizontalement comme pour le procédé de « spalling » [Bedell 2012]. Cette fracture provient certainement de la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre le nickel ($13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le silicium ($2,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) qui induit une forte contrainte dans la structure. Ce type de fracture est visible pour les échantillons collés sur des feuilles de 25 et 50 μm d'épaisseur. Les résultats sont similaires lorsque l'on diminue la température de collage à 250 °C pour réduire la contrainte thermique. Il n'est pas possible de diminuer encore la température car cette température est déjà assez proche de la température de fusion de l'étain (232 °C). Le même test a été réalisé en remplaçant le Si par un substrat d'InP de 700 μm d'épaisseur. Le résultat obtenu est similaire malgré le coefficient de dilatation thermique plus élevé de l'InP ($4,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) par rapport à celui du Si.

Afin de valider l'approche TPL, le collage a été réalisé sur des feuilles de Kapton de 125 μm d'épaisseur. Le procédé est le même que précédemment, cependant un dépôt plus fin Cr/Ni/Au (25/300/25 nm) est réalisé pour limiter la courbure de la

feuille de Kapton. De la même façon le dépôt du côté semi-conducteur a été affiné pour obtenir un dépôt Pd/Au/Ni/Sn/Au (25/150/300/600/25). Le collage réalisé à 250 °C présente de bons résultats sur Si et sur substrat d'InP (voir Figure 4.5).

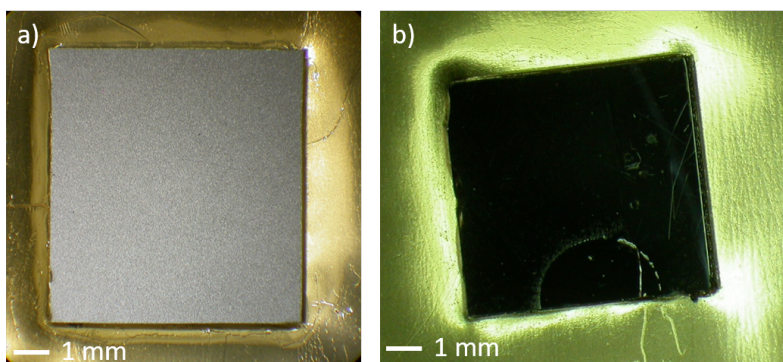


FIGURE 4.5 – Photos des échantillons de : a) silicium de 400 µm d'épaisseur et b) InP de 700 µm d'épaisseur, collés sur des feuilles de Kapton de 125 µm d'épaisseur en utilisant la méthode TPL avec un semi-conducteur Ni-Sn.

Cependant, pour vraiment caractériser un collage, il est nécessaire de soulever la couche mince. Des membranes ont donc été soulevées en utilisant ce collage sur Kapton et sont présentées dans la suite.

4.4.2.3 Résultats après soulèvement de membrane

Le nickel n'étant pas résistant à la gravure dans une solution de HCl fortement concentrée (pour des temps supérieurs à 10 min). La libération de la membrane ne s'est donc fait que via la gravure de la couche sacrificielle et non par la gravure complète du substrat. Après soulèvement, les membranes collées forment des bulles qui pourraient provenir d'un joint de collage mal formé (voir Figure 4.6). On peut aussi voir des craquelures se former sur la membrane. Ces craquelures pourraient provenir de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le semi-conducteur et l'ensemble Kapton+métal.

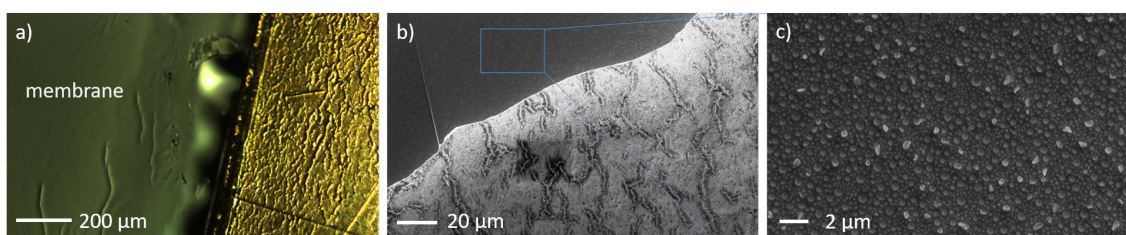


FIGURE 4.6 – Images d'une membrane de 120 nm de semi-conducteur III-V reportée sur une feuille de Kapton de 125 µm d'épaisseur par le collage TPL avec un alliage Ni-Sn. Les images sont réalisées par : a) microscopie optique, b) et c) microscopie électronique à balayage.

L'origine de ces craquelures sera discutée plus tard dans le manuscrit. Une diminution de l'épaisseur du Kapton pourrait permettre de diminuer la contrainte thermique qui peut en être à l'origine. Notons cependant que l'utilisation de feuilles de Kapton trop fines est très difficile car elles s'enroulent après le dépôt de métal.

La couche sacrificielle utilisée pour soulever la membrane était un super-réseau AlAs/InAlAs LM LM 3x1,5 nm/2x1 nm. Il a fallu 110 min pour soulever une membrane de 5x5 mm² dans une solution HF 40% vol. à 21 °C. La vitesse de sous-gravure correspondante de 1,36 mm/h est assez proche de la vitesse de sous-gravure de 1,5 mm/h obtenue sur ce super-réseau (chapitre précédent).

Il est possible de voir sur les images au microscope électronique à balayage des résidus sur la surface de la membrane (voir Figure 4.6.c). Ces résidus sont similaires à ceux observés sur les substrats de GaAs après sous gravure de la couche sacrificielle Al(Ga)As. Il est donc fort probable qu'il s'agisse d'oxydes d'arsenic. Le traitement de ces résidus sera abordé plus en détail dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Ces premiers résultats obtenus avec le collage TPL sont assez encourageants et offrent donc une alternative au collage par thermocompression. Cependant, l'objectif principal de ce collage est d'ouvrir la porte au report sur feuilles métalliques. Ceci pourrait surement être réalisé en utilisant des feuilles de nickel plus fines, le risque étant que la contrainte thermique entraîne une forte courbure des couches minces les rendant inutilisables. Une autre solution serait d'utiliser des alliages métalliques avec un coefficient de dilatation thermique plus proche des matériaux semi-conducteurs. Le Kovar, par exemple, possède un coefficient de dilatation thermique assez proche de celui des alliages III-V (5.10^{-6} K^{-1} comparé à $4,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'InP). Malheureusement, le développement de ce type de collage n'a pas pu être réalisé au cours de ce projet. Enfin, une autre solution pourrait être de remplacer le Kapton par un polymère avec un plus faible coefficient de dilatation thermique et une meilleure conductivité thermique. Ainsi, la famille des polymères à cristaux liquides pourrait offrir une bonne alternative. Par exemple, le polyphénylène sulfide D5108 possède un coefficient de dilatation thermique de 7.10^{-6} K^{-1} et une conductivité thermique de $10 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [MatWeb 2017]. La résistance chimique de ces polymères devra cependant être testée avant de les utiliser.

4.4.3 Collage par thermocompression

Le collage par thermocompression ou soudage à froid consiste à mettre en contact et à appliquer une force sur deux couches ductiles du même métal chauffées à une température plus faible que leur température de fusion. Ce type de report a principalement été étudié afin de réaliser des scellements hermétiques pour les MEMS [Taklo 2004].

Le métal le plus utilisé est l'or du fait de la non-oxydation de sa surface et de sa grande ductilité. De plus, dans le cadre de cette étude, l'or est particulièrement intéressant du fait de son inertie aux différentes attaques chimiques qui pourront être utilisées dans la suite du procédé.

Plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier la qualité de ce type de collage et l'effet de différents paramètres. Il apparaît que de larges gammes de valeurs peuvent être utilisées pour les paramètres de température (170-400 °C), de pression (0.08-20 MPa) et de temps de collage (10-60 min). Il apparaît que plus les rugosités de surface sont faibles plus le collage peut être réalisé en utilisant des paramètres « doux » [Tsau 2002, Taklo 2004, Park 2005, Kim 2016, Fan 2016, Goorsky 2018]. Récemment un collage or-or a été réalisé à température ambiante en utilisant des couches d'or de 12 nm d'épaisseur [Matsumae 2018]. Les surfaces collées présentaient cependant des rugosités très faibles (collage diamant - silicium). Dans notre cas, une épaisseur plus importante d'or est nécessaire afin de compenser la rugosité de la surface du Katpon. On retiendra que des collages sur des superstrats flexibles de polyimide ont été réalisés à des températures voisines de 200 °C avec des pressions de quelques MPa [Kim 2016, Moon 2016, Fan 2016].

Il est important de noter qu'il faut éviter toute diffusion dans la couche d'or qui pourrait entraîner le durcissement de cette dernière et donc une diminution de la malléabilité de la couche [Tsau 2002]. Dans cette même étude il a été remarqué que la présence de microbilles d'or pouvait fortement dégrader la qualité du collage. Ces microbilles étaient visibles sur la surface d'or après dépôt dans un des bâti d'évaporation utilisé dans cette étude (Figure 4.7), et il a été décidé d'utiliser un autre bâti qui ne présentait pas ce problème.

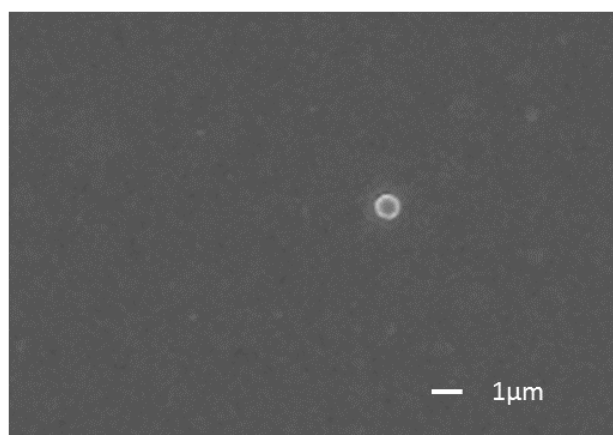


FIGURE 4.7 – Image MEB d'une microbille d'or repérée sur la surface d'or après un dépôt.

4.4.3.1 Test de collage sur substrats de Si et d'InP

De la même façon que pour le collage TPL, les échantillons sont nettoyés aux solvants puis désoxydés par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (BOE pour buffered oxide etchant) pendant 30s. Ensuite, une triple couche métallique est déposée sur la surface du Kapton et celle du semi-conducteur. Ce dépôt est composé d'une couche d'accroche de chrome de 25 nm, suivie d'un dépôt de platine de 10 nm qui sert de barrière de diffusion. Finalement une couche d'or de 250 nm est déposée pour servir de couche de collage. La combinaison température-pression-temps adéquate pour réaliser ce collage a été déterminée comme étant de 180 °C sous 4 MPa pendant 45 min. Les collages sur des feuilles de Kapton de 25, 50 et 125 μm offrent de bons résultats à première vue (voir Figure 4.8).

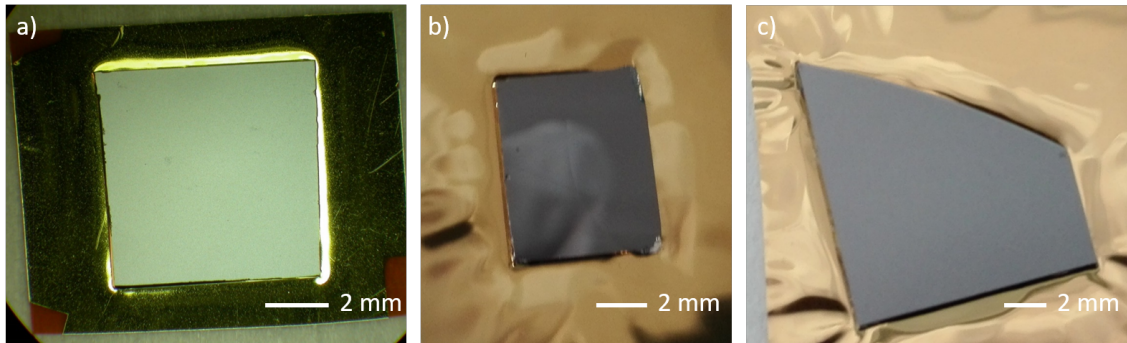


FIGURE 4.8 – Photos des échantillons de silicium de 400 μm d'épaisseur collés sur des feuilles de Kapton de : a) 125, b) 50 et c) 25 μm d'épaisseur, en utilisant la méthode thermocompression or-or.

La technique de collage de base standard pour le procédé ELO a donc été reproduite avec succès pour reporter des échantillons de silicium sur des feuilles de Kapton métallisées. Ce résultat devrait permettre la fabrication de cellules solaires en couches minces après soulèvement.

4.4.3.2 Résultats après soulèvement de membrane

Après soulèvement, les membranes collées sur des feuilles de Kapton de 25, 50 et 125 μm montrent des résultats différents (Figure 4.9).

On remarque que de nombreuses craquelures ainsi que la formation de motifs appelés « cordes de téléphone » sont visibles sur la couche mince cristalline collée sur la feuille de Kapton de 125 μm , alors que ces phénomènes ne sont pas visibles sur les feuilles de Kapton de 25 et 50 μm . Ces motifs sont les marques d'une relaxation de la contrainte dans les couches minces cristallines [Ni 2017]. Une investigation plus poussée des facteurs amenant à cette relaxation a été effectuée et est présentée dans la section 4.4.5.

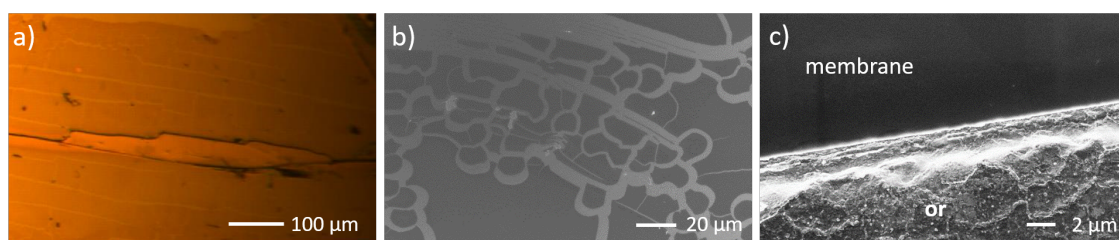


FIGURE 4.9 – Images d’une membrane de 120 nm de semi-conducteur III-V reportée sur une feuille de Kapton de 125 μm d’épaisseur ; image obtenue par microscopie : a) optique et b) électronique et c) image obtenue par microscopie électronique d’une membrane reportée sur une feuille de Kapton de 25 μm d’épaisseur.

La taille maximale de membrane qui a pu être soulevée est de 8x8 mm². Les vitesses de sous-gravure obtenues sont généralement comprises entre 1,2 et 1,5 mm/h pour une couche sacrificielle AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm / 2x1 nm dans une solution HF 40% vol. à 21 °C, ce qui est proche des vitesses de sous-gravure mesurées dans le chapitre précédent sur ce type de super-réseaux. Des membranes ont aussi été obtenues en gravant le substrat d’InP afin de pouvoir comparer les résultats, la couche d’accroche de Cr étant remplacé par du Ti. La Figure 4.10 montre deux membranes obtenues l’une par gravure de la couche sacrificielle, l’autre par gravure sélective du substrat.

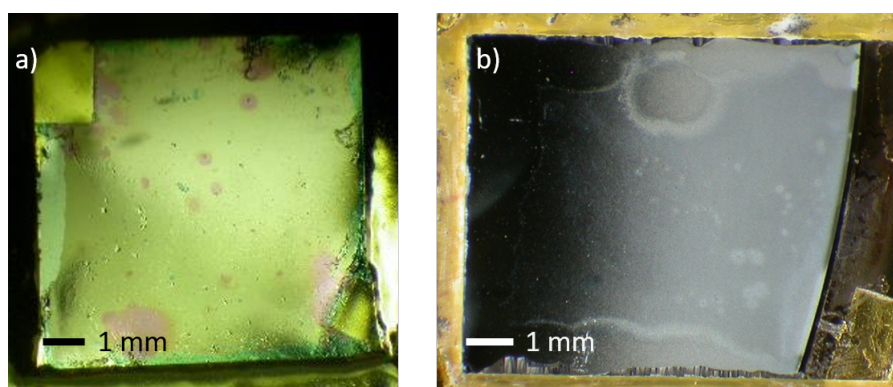


FIGURE 4.10 – Images d’une membrane de 120 nm d’épaisseur de semi-conducteur III-V reportée sur une feuille de Kapton de 125 μm obtenue via : a) sous-gravure d’un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm / 2x1 nm dans une solution HF 40% vol. et b) gravure chimique sélective du substrat d’InP dans une solution HCl :H₂O (3 :1).

Les membranes semblent en bon état et peu ou pas de défauts sont visibles à la surface de celles-ci. Le même dépôt de particules observé précédemment est visible sur la surface de la membrane réalisée par ELO. On a alors deux options pour réaliser des cellules solaires en couches minces : la sous-gravure reste l’objectif prioritaire mais la fabrication par gravure du substrat permettra d’offrir une comparaison. De la même façon que pour les structures tests monolithiques il est possible de

caractériser les membranes obtenues par photoluminescence (Figure 4.11).

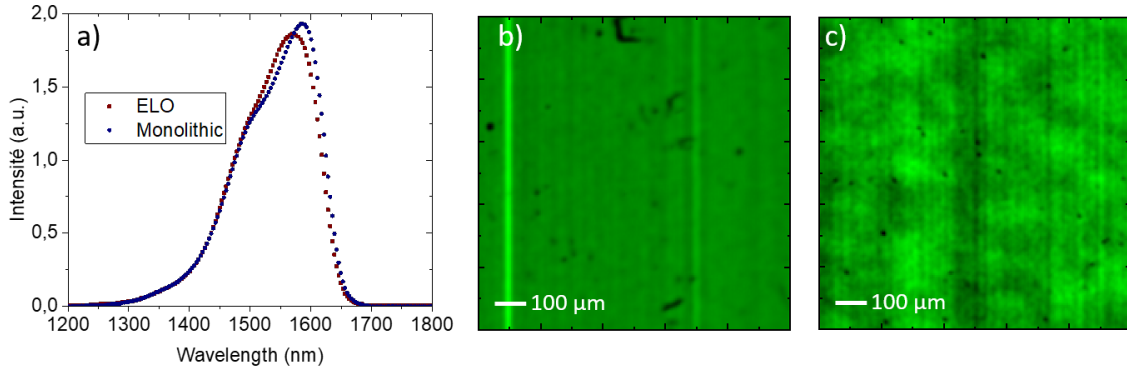


FIGURE 4.11 – a) Spectres de photoluminescence d’une membrane III-V obtenue via le procédé ELO sur une feuille de Kapton de 25 μm d’épaisseur, et de la même structure juste après épitaxie (monolithique) et cartographie de PL 1x1 mm^2 b) de la membrane et c) de la structure monolithique.

Les spectres PL des deux échantillons (avant et après report et soulèvement) sont très similaires. Le léger décalage des pics de PL pourrait provenir de l’inhomogénéité de l’épitaxie car les deux échantillons ne proviennent pas exactement du même endroit de la gaufre. Les cartographies de PL montrent un plus grand nombre de défauts dans la structure reportée que la structure monolithique. Cette différence pourrait provenir du dépôt de résidus à la surface qui pourrait entraîner un ombrage. Elle pourrait aussi provenir d’une création de défauts induite par le process complet de fabrication et de soulèvement de la membrane.

4.4.4 Application de la courbure

Comme évoqué précédemment, tous les soulèvements réalisés durant cette étude n’utilisaient aucune force extérieure pour entraîner la courbure des échantillons. Un système a cependant été spécialement développé pour imposer la courbure sur les couches minces pendant le soulèvement et ainsi permettre de soulever des surfaces plus grandes (Figure 4.12).

Ce montage est en cours de fabrication et devrait pouvoir être utilisé prochainement. La fixation des échantillons sera réalisée en les collant sur le chariot et sur le rouleau. Une faible force sera appliquée sur le chariot mobile afin de le faire glisser au fur et à mesure que la couche sacrificielle est gravée.

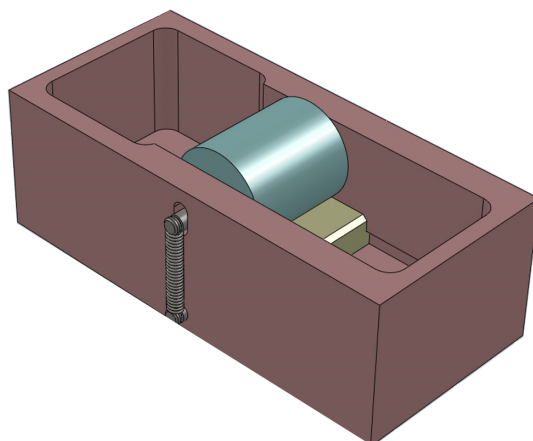


FIGURE 4.12 – Schéma du montage prévu pour imposer la courbure à l'ensemble superstrat et couche mince cristalline pendant le soulèvement.

4.4.5 Courbure, contraintes et résistance mécanique des membranes

Une courbure est visible sur l'ensemble Kapton + couche mince cristalline après soulèvement sur des feuilles de Kapton d'épaisseur 25 et 50 μm mais n'est pas visible sur les feuilles de Kapton plus épaisses de 125 μm . L'ensemble est incurvé vers la feuille de Kapton (voir Figure 4.13.a). Cette courbure n'est visible que sur les échantillons avec une membrane de semi-conducteur III-V soulevée.

En effet, une légère courbure est visible sur les feuilles de Kapton après métallisation, mais dans le sens inverse de celle observée après collage et soulèvement. La courbure des feuilles de Kapton sans membrane ne change pas, même après un recuit à 180 °C et l'application localisée d'une force de 4 MPa afin de simuler un collage. Ce résultat confirme que la courbure provient de la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche mince de III-V et la feuille de Kapton.

Le rayon de courbure peut être mesuré en utilisant un profilomètre mécanique. Cette mesure a été réalisée sur différents échantillons comme le montre la Figure 4.13.d. Les échantillons sont composés d'une membrane d'InP ou de GaAs, respectivement de 120 nm et 970 nm d'épaisseur, voir Figure 4.13b et c, reportée sur des feuilles de Kapton de 25, 50 ou 125 μm d'épaisseur ou bien sur une feuille de Pyralux.

On peut remarquer que le rayon de courbure (qui est l'inverse de la courbure) est plus petit sur les feuilles de Kapton de 25 μm que sur celles de 50 μm , pour les 2 types de structures. La diminution de l'épaisseur des feuilles de Kapton ou bien de celle des membranes semi-conductrices entraîne une augmentation de la compliance de celles-ci. La différence des coefficients de dilatation thermique entre le Kapton et les matériaux III-V ($20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à comparer avec $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) entraîne l'apparition de contraintes dans les structures. Cette contrainte peut être soit emmagasinée soit

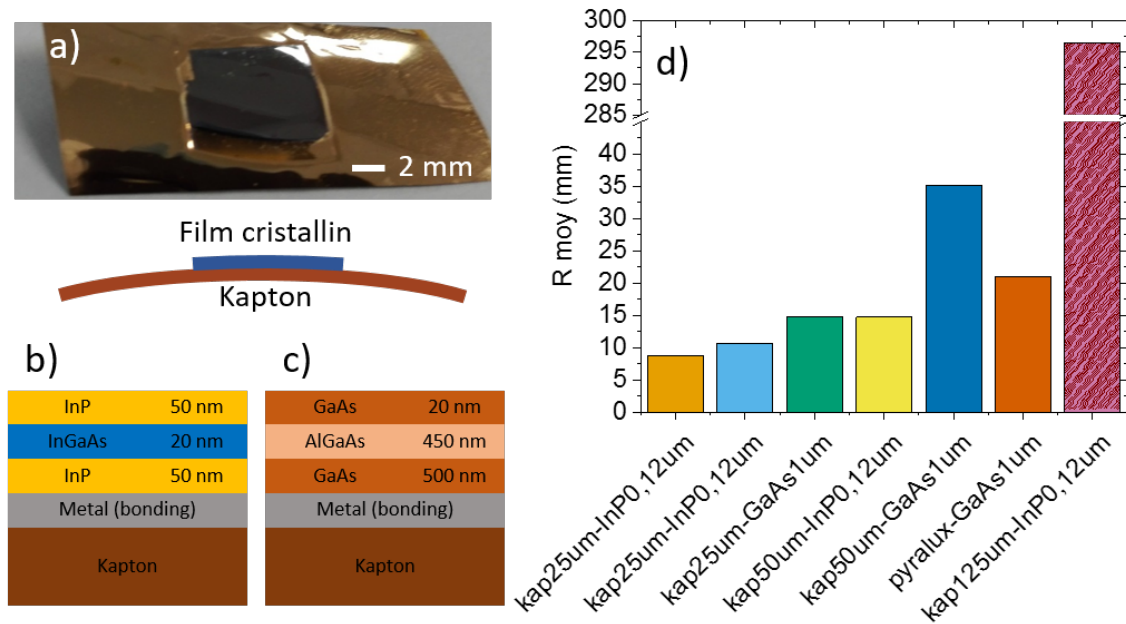


FIGURE 4.13 – a) Photo d’une couche mince cristalline reportée sur une feuille Kapton de 25 μm d’épaisseur ; schémas des structures de couches minces cristallines reportées sur une feuille de Kapton b) structure InP 0,12 μm et c) structure GaAs 1 μm , d) rayons de courbure mesurés pour des couches minces reportées sur des feuilles de Kapton de 25, 50 et 125 μm d’épaisseur et de Pyralux de 25 μm d’épaisseur. Seule la couche mince reportée sur la feuille de Kapton de 125 μm présente des craquelures.

relaxée. Lorsque les feuilles sont plus minces, la contrainte est relaxée par l’apparition de la courbure. Cependant, pour des feuilles de Kapton plus épaisses, la contrainte ne peut pas être relaxée par la courbure. Elle se relaxe alors par la fracture du matériau le plus cassant qui est, dans notre cas, la membrane semi-conductrice. Cette relaxation se fait donc par l’apparition de motifs de cordes de téléphone et de craquelures à la surface de l’échantillon comme observé sur la Figure 4.9.

4.5 Pré-isolation des cellules solaires

Afin d’accélérer le soulèvement des membranes, il est envisageable de réaliser l’étape d’isolation des cellules avant le collage pour créer des canaux de diffusion au sein du matériau [Mieda 2015]. L’autre avantage attendu est de pouvoir éviter l’application d’une courbure aux échantillons pour le soulèvement de surfaces plus importantes [Geum 2016]. La Figure 4.14 décrit le procédé ELO utilisant une étape de pré-isolation.

En utilisant l’ajout d’acétone comme « média » à la place de l’eau, des membranes ont pu être soulevées de gaufres de 2 pouces de GaAs en seulement 20 min [Geum 2016]. Ce faible temps de sous-gravure ne peut cependant être obtenu que

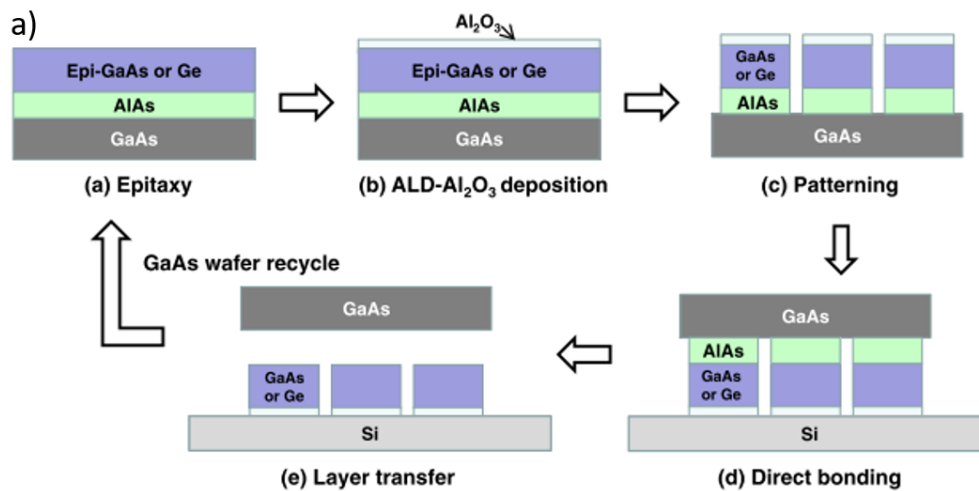


FIGURE 4.14 – Schéma du procédé de fabrication d'une couche pré-patternée, reportée et soulevée [Mieda 2015].

sur des motifs de tailles micrométriques ($620 \times 670 \mu\text{m}^2$). En augmentant la taille de ces motifs, les temps de sous-gravure seront alors augmentés. Ainsi, Wu et al. [Wu 2014] ont réalisé le soulèvement d'une gaufre 2 pouces en 5 h avec des motifs de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

La technique d'isolation la plus répandue est la découpe à la scie (ou « saw dicing »). Elle n'est pas utilisable dans notre cas, car elle ne permet pas de régler la profondeur d'isolation avec la précision nécessaire. L'objectif est de réaliser une isolation comprise entre -50 et -150 nm par rapport à la couche sacrificielle, afin de se situer dans la couche d'InP de protection. Les 2 autres techniques les plus standard pour réaliser l'isolation des cellules sont l'isolation par voie humide (gravure chimique) et l'isolation par voie sèche (gravure plasma).

Pour ne pas ajouter d'étape de photolithographie au procédé global, l'idéal est de réaliser une gravure auto-alignée, c'est à dire en utilisant le dépôt métallique qui servira pour le collage comme masque pour la gravure. Plusieurs procédés de gravure et plusieurs masques ont été testés et sont décrits en annexe. Le procédé suivant a été retenu :

- Photolithographie (motifs carrés de $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$)
- Dépôt Cr/Pt/Au/Ti (25/10/250/50 nm) par évaporation canon à électrons
- Dépôt SiO_2 par pulvérisation
- Soulèvement (lift-off)
- Isolation par gravure chimique humide ou par gravure plasma CH_4/H_2
- Gravure du SiO_2 et du Ti dans une solution BOE pendant 30 s
- Collage

Il s'ensuit le soulèvement des couches et la fin de la fabrication des cellules solaires. Le titane est utilisé comme couche d'accroche entre l'or et le dioxyde de silicium, ce dernier servant de masque de gravure grâce à sa forte résistance aux gravures envisagées.

L'isolation par gravure chimique humide a été réalisée en utilisant une alternance d'une solution $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ pour la gravure de l'InGaAs et d'une solution $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ pour les couches d'InP, d'InAlAs et d'AlAs. La gravure plasma est réalisée en utilisant la même gravure que pour les mésas réalisées pour les mesures de vitesses de sous-gravure. Les surfaces après toutes ces étapes ne montraient pas de signe particulier de rugosification. La gravure par plasma permet d'obtenir des tranchées avec des flancs très verticaux comparés à la gravure chimique humide. De plus, la gravure chimique humide peut entraîner l'apparition de trous dus à l'infiltration de la solution dans le masque. La Figure 4.15 présente les images obtenues au microscope optique et à l'AFM sur les surfaces d'or après isolation, ainsi que celles d'un échantillon ayant seulement reçu un dépôt Cr/Pt/Au (25/10/250 nm).

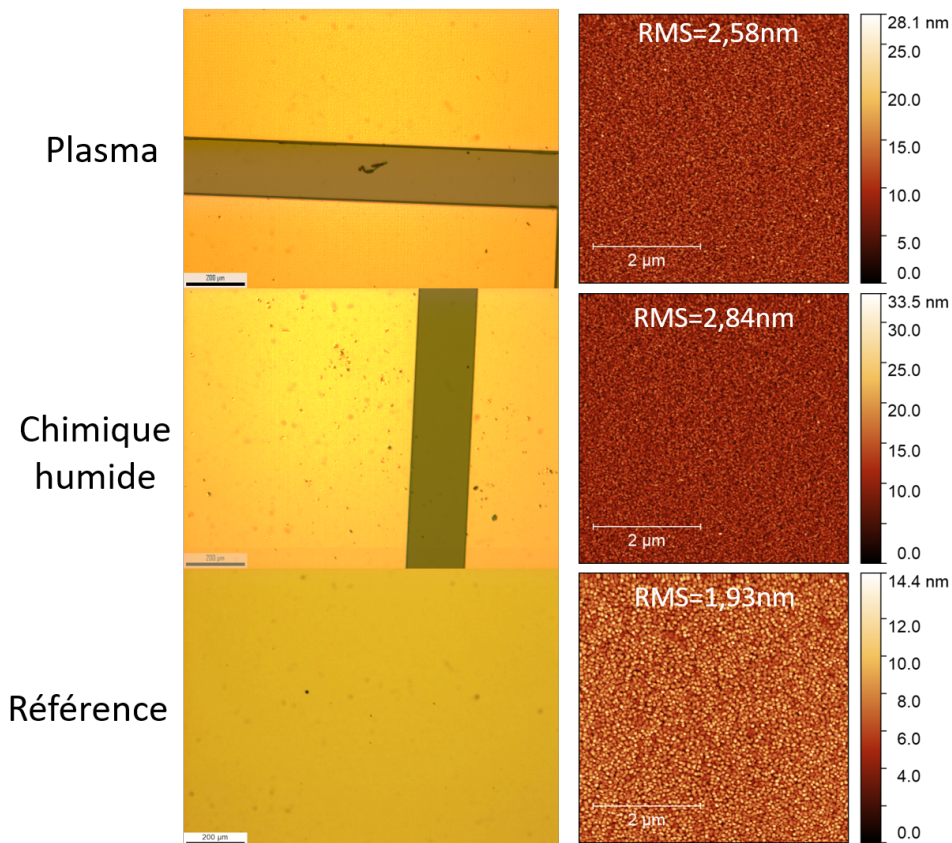


FIGURE 4.15 – Images réalisées au microscope optique et à l'AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ sur les surfaces d'or après pré-isolation ou juste après évaporation (référence).

On remarque une légère augmentation de la rugosité de surface après les traitements de pré-isolation plasma et chimique humide. Celle-ci reste cependant beau-

coup plus faible que celle du Kapton et ne devrait donc pas poser de problème pour réaliser le collage par thermocompression.

Effectivement les tests de collage réalisés après pré-isolation montrent des résultats similaires à ceux réalisés sans pré-isolation. Il est alors possible de plonger les échantillons dans une solution de HF afin d'en soulever les couches minces cristallines. La même limitation au niveau de la taille des échantillons est visible sur les échantillons pré-isolés comparés aux échantillons collés pleine plaque. Il semble donc qu'il n'est pas possible de décoller des échantillons de plus de $8 \times 8 \text{ mm}^2$. La limitation de cette sous-gravure pourrait être liée au dépôt de résidus solides dus à la réaction de sous-gravure. En effet, un dépôt est visible dans les canaux prédécoupés aussi bien sur la feuille de Kapton que sur le substrat après soulèvement (Figure 4.16).

Ce résultat indique que la courbure du superstrat est indispensable pour assurer que le canal de diffusion reste ouvert tout au long du procédé de gravure humide, la pré-isolation n'étant pas suffisante pour garantir une diffusion constante jusqu'au front de gravure. La réduction de la taille des cellules et/ou l'élargissement du canal de pré-isolation (espace entre les cellules) pourraient permettre d'améliorer cette diffusion et faciliter le soulèvement de plus grandes surfaces. L'élargissement des canaux entraînerait cependant une perte supplémentaire de surface utile sur la gaufre. Dans la littérature, des soulèvements sur substrats 2 pouces (GaAs) ont été réalisés en pré-isolant des composants de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ [Geum 2016]. Des cellules de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ont aussi été soulevées par ce procédé, mais en permettant l'accès de la solution par le dessus des échantillons et non pas seulement par les côtés [Wu 2014]).

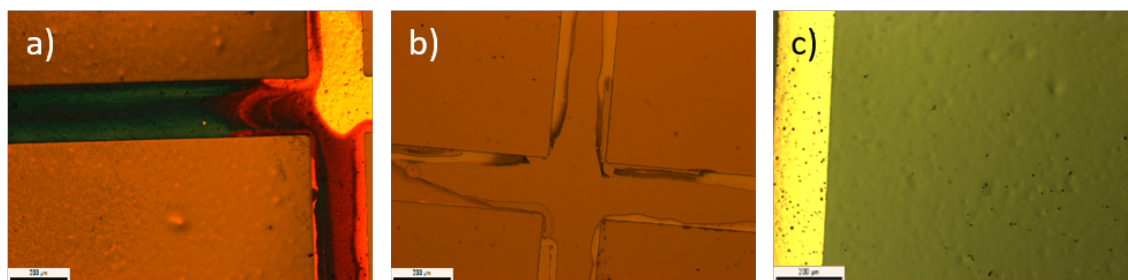


FIGURE 4.16 – Images réalisées par microscopie optique sur : a) la membrane reportée sur Kapton après soulèvement, b) le substrat pré-isolé après soulèvement et c) la membrane soulevée après nettoyage chimique $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) pendant 5 min.

Le dépôt observé dans les canaux de sous-gravure doit être le même que celui qui est visible sur les membranes après soulèvement. Ce dépôt semble en tout cas être un des facteurs bloquant la sous-gravure à partir d'une certaine distance. Ce dépôt peut être nettoyé de façon efficace avec la solution $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) pendant 5 min comme le montre la Figure 4.16.c).

Afin de supprimer cette re-déposition un procédé auto-nettoyant (ajout d'une

solution gravant les résidus) pourrait être utilisé. Ce procédé risque cependant de diminuer l'efficacité de la solution HF et/ou réduire la sélectivité chimique entre la couche sacrificielle et les couches soulevées. L'épaisseur de la couche sacrificielle pourrait aussi jouer un rôle dans cet arrêt de gravure. Dans notre cas, il est cependant difficile d'augmenter l'épaisseur de la couche sacrificielle sans introduire des défauts structuraux dans les couches actives. Malgré ce résultat un peu décevant, on remarque une accélération de la sous-gravure sur les membranes pré-isolées. Il faut en effet 120 min pour soulever une membrane de 8x8 mm² contre plus de 160 min pour une membrane sans pré-isolation. Cette voie reste donc intéressante pour diminuer le temps de sous-gravure qui impacte beaucoup le coût final du procédé complet [Ward 2016].

4.6 Cellules solaires InGaAs via le procédé ELO

4.6.1 Procédé de fabrication des cellules solaires via le procédé ELO

Le procédé de fabrication des cellules réalisées via le procédé ELO (cellules dites ELO dans la suite de ce chapitre) comporte plus d'étapes qu'un procédé conventionnel du fait du soulèvement, et de la gestion de couches minces cristallines. Après l'étape de collage et de soulèvement, on obtient une membrane semi-conductrice qui comporte déjà le contact en face arrière qui est réalisé par les métaux utilisés pour le collage. Juste après l'étape de soulèvement, les échantillons sont nettoyés en les plongeant dans différents bains de solvants (chlorobenzène pour soulever la cire Black Wax Apiezon, acétone et isopropanol).

Suite au soulèvement, une étape de nettoyage dans une solution $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) pendant 5 min permet de supprimer le plus gros des résidus dus à la sous-gravure (plus de détails sur l'effet de ce nettoyage sont donnés dans le chapitre sur la reprise d'épitaxie). La couche résiduelle d'InAlAs LM ainsi que la couche de protection en InP sont alors gravées chimiquement par une solution $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (3 :1). On retrouve alors une structure cellule solaire classique avec la couche de contact d'InGaAs sur la surface supérieure. Les différentes étapes sont résumées sur la Figure 4.17. Des détails supplémentaires sur le procédé de fabrication complet sont donnés en annexe B.2.

Les étapes suivantes sont similaires à celles réalisées sur une cellule monolithique. Il y a donc une photolithographie suivie d'un dépôt Ni/Ge/Au/Ni/Au réalisé sous forme de grille. Ensuite, l'étape de gravure de la couche de contact est réalisée avec la solution $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :8 :60). Une seconde étape de photolithographie

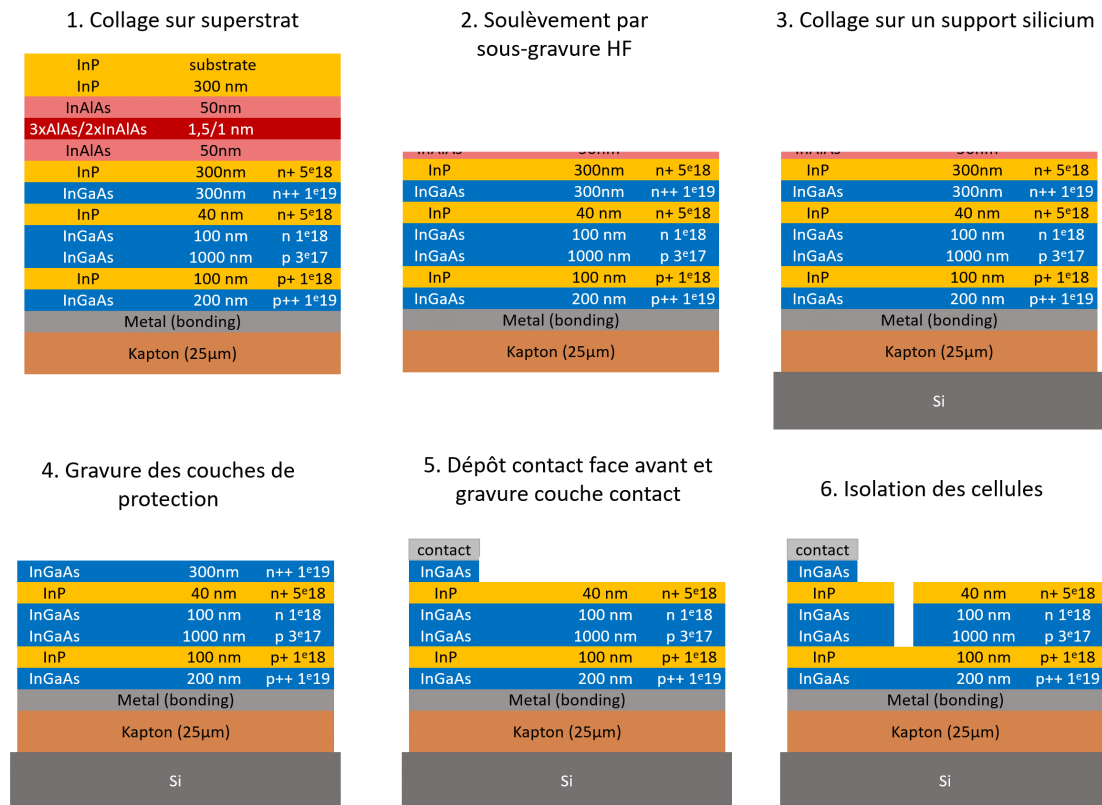


FIGURE 4.17 – Procédé de fabrication complet des cellules solaires ELO.

est réalisée afin d'isoler les cellules par voie humide. L'isolation se fait par gravure chimique humide de la couche fenêtre d'InP ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$) et des couches actives d'InGaAs ($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$).

Des cellules ont aussi été réalisées en gravant le substrat d'InP en utilisant une solution HCl. Les étapes sont similaires à part l'étape de soulèvement qui est remplacée par la gravure du substrat.

Le plus gros problème qui peut apparaître durant la fabrication de cellules solaires est l'apparition de craquelures. Ces craquelures apparaissent le plus souvent au bord de l'échantillon puis se propagent ensuite et peuvent traverser l'échantillon de part en part. L'origine des craquelures semble être le séchage des échantillons par un jet d'azote. L'apparition de craquelures a, en effet, pu être supprimée en remplaçant ce séchage par un séchage sur plaque chauffante après immersion des échantillons dans une solution d'isopropanol. Ce séchage permet d'éviter que les membranes vibrent pendant le séchage par jet d'azote. La Figure 4.18 présente deux cellules fabriquées sur des membranes, la première ayant été effectuée en utilisant le séchage à l'azote, la seconde en utilisant le séchage sur plaque chauffante. La membrane obtenue par gravure du substrat montre de nombreux signes de sous-gravure des couches d'InP dans la structure active (carrés visibles sur l'image 4.18.c). Après

fabrication, les cellules sont non fonctionnelles car elles présentent toutes un court-circuit. Ce résultat montre l'avantage qu'il y a à utiliser une solution chimique qui ne grave aucun des matériaux présents dans la structure active.



FIGURE 4.18 – Images obtenues par microscopie optique de cellules réalisées sur une couche mince cristalline ayant subi : a) le process ELO non-optimisé et b) le process ELO optimisé, c) cellules réalisées en gravant le substrat d'InP.

Les cellules peuvent alors être caractérisées en prenant le contact en face avant sur les « busbars » et le contact en face arrière sur le métal déposé sur le Kapton.

4.6.2 Performances des cellules solaires

4.6.2.1 Mesure 1 soleil

Les cellules sont tout d'abord caractérisées sous un éclairage de 1 soleil AM1.5D. La courbes J-V d'une cellule ELO ainsi que celle d'une cellule monolithique, présentée dans le Chapitre 2, sont comparées sur la Figure 4.19.

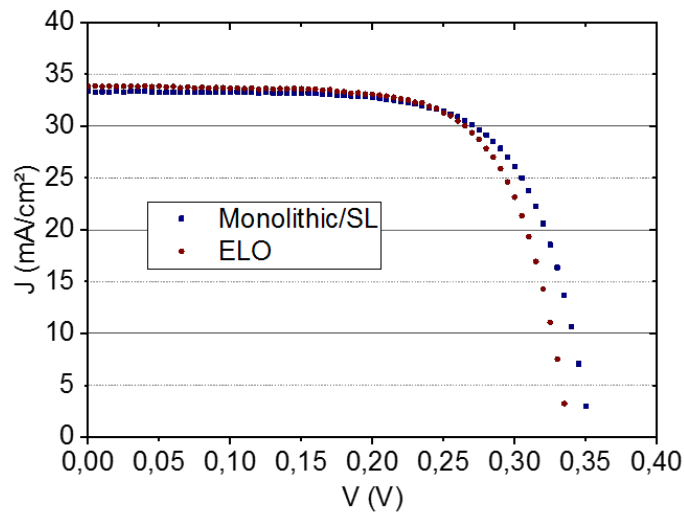


FIGURE 4.19 – Caractéristiques J-V des cellules solaires InGaAs 1- épitaxiée au-dessus d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM (3x1,5 nm/2x1 nm), cellule dite monolithique (Monolithic/SL) et 2- fabriquée via le procédé ELO (ELO).

La cellule ELO montre des performances plus faibles que celles de la cellule monolithique. Cette baisse est seulement visible au niveau du V_{OC} avec une différence de 14 mV entre les deux cellules. Il a aussi été observé une augmentation du courant d'obscurité de la cellule ELO par rapport à la cellule monolithique. Cette chute pourrait provenir de l'apparition de défauts pendant la fabrication de la cellule ELO ou bien de la différence de taille entre les deux cellules ($1 \times 1 \text{ mm}^2$ contre $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$). En effet, il a déjà été démontré des baisses de performances lors de la diminution de la taille des cellules solaires triple jonctions Ge/(In)GaAs/InGaP [Fidaner 2014]. Cette diminution a été associée aux recombinaisons de surface sur les bords de la cellule. L'origine de ces recombinaisons serait la formation d'oxyde d'arsenic sur les flancs des cellules et notamment de la cellule (In)GaAs et est visible par une augmentation du courant d'obscurité [Espinete-González 2015]. Ce même type de dégradations a été mentionné dans la littérature sur les cellules InGaAs en accord de maille sur InP [Cruz-Campa 2014]. Cette baisse de performances a d'ailleurs aussi été constatée sur les cellules à hétéro-jonction InP/InGaAs crûes par MOCVD, réalisées en marge de ce travail, dont le V_{OC} est plus élevé sous un éclairnement de 1 soleil que les cellules homo-jonction crûes par MBE durant ce projet. Les structures de cette cellule et des deux autres réalisées dans cette étude sont présentées sur la Figure 4.20. On peut donc s'attendre à retrouver le même comportement sur les cellules InGaAs homo-jonction réalisées via le procédé ELO, sachant de plus que les cellules à hétéro-jonction devraient être moins sensibles à la baisse de dimensions que les cellules homo-jonction [Ochoa 2018].

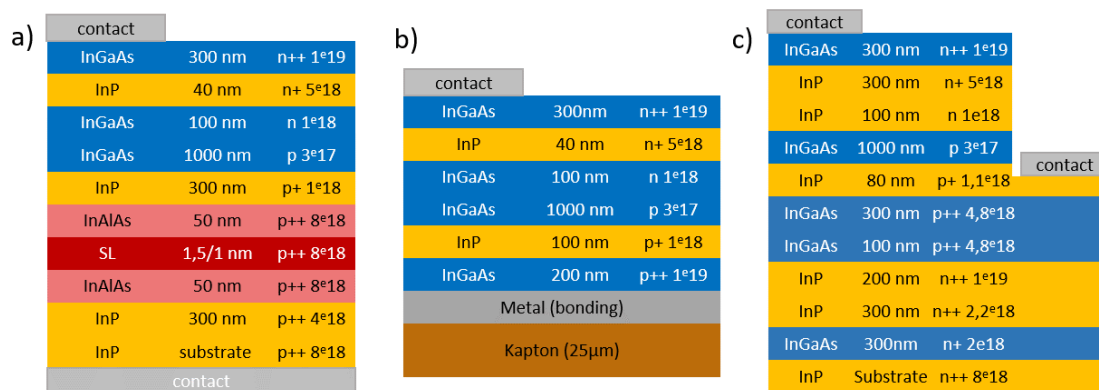


FIGURE 4.20 – Structures des différentes cellules solaires présentées dans cette étude a) monolithique sur SL, b) ELO et c) hétéro-jonction InP/InGaAs.

Des cellules ELO de tailles sub-millimétriques ont d'ailleurs été réalisées. Ces cellules ont montré des performances encore plus dégradées, confirmant ainsi la baisse de performances avec la diminution de la taille des cellules.

D'après la littérature, cette dégradation devrait diminuer sous concentration,

Source	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ⁻²)	FF (%)
Monolithic/SL 3,5x3,5 mm ²	353	33,2	69,9
ELO 1x1 mm ²	339	33,8	69,4
ELO 0,55x0,44 mm ²	326	29,8	63,8
InP/InGaAs 3,5x3,5 mm ²	383	33,8	71,0
InP/InGaAs 1x1 mm ²	369	33,9	73,3

Tableau 4.3 – Performances de la cellule solaire InGaAs crüe au-dessus d'un SL (monolithic) et des cellules ELO (1x1 mm² et 0,55x0,44 mm²), comparées aux performances des cellules hétéro-jonction InP/InGaAs crues par MOCVD pour des tailles de cellule de 3,5x3,5 mm² et 1x1 mm².

celle-ci entraînant une saturation des recombinaisons de périphérie et donc limitant leur effet négatif. Une mesure sous concentration a donc été réalisée afin de caractériser l'évolution de ces cellules dans ces conditions.

4.6.2.2 Mesure sous concentration

Les cellules solaires ont été mesurées sous des concentrations allant de 20 à environ 1100 soleils. Les résultats obtenus pour une cellule ELO sont présentés sur la Figure 4.21.a. On peut remarquer deux comportements différents. Les mesures sous concentration entre 1 et 200 soleils montrent une première augmentation logarithmique du V_{OC} qui est un comportement standard. Au-dessus de 200 soleils, la pente en fonction de $\ln(X)$ change et l'augmentation est plus faible. Ce changement de comportement provient probablement d'une dégradation de la cellule solaire. En effet, en réalisant la mesure à 1 soleil avant et après la mesure sous concentration, on remarque une dégradation de la cellule solaire (voir Figure 4.21.b).

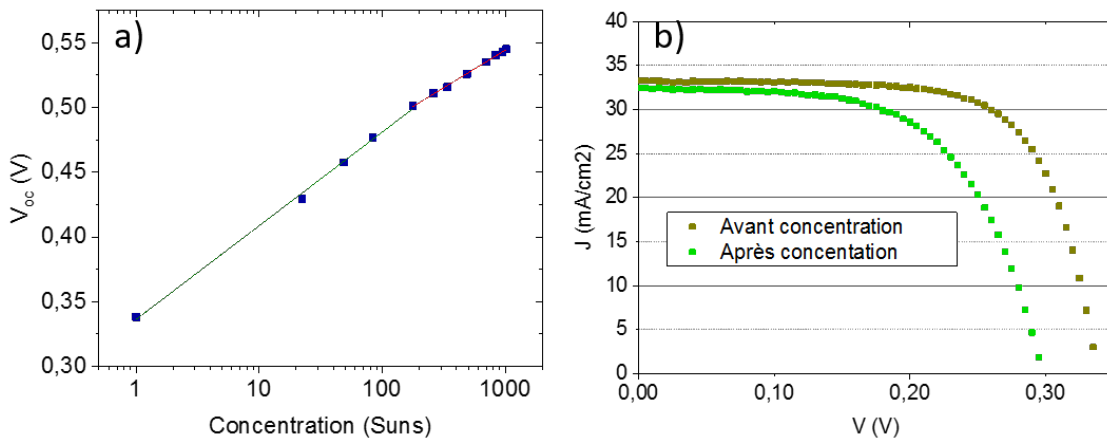


FIGURE 4.21 – a) Évolution de la tension du V_{OC} d'une cellule InGaAs ELO en fonction de la concentration, les lignes vertes et rouges représentent les deux pentes distinctes. b) Caractéristiques J-V d'une cellule InGaAs ELO avant et après que cette cellule ait subi une mesure sous concentration (1000 X).

Cette dégradation pourrait provenir des courants élevés obtenus sous fort flux lumineux. En effet, des densités de courant proches de $37\text{A}/\text{cm}^{-2}$ sont générées ce qui pourrait provoquer un échauffement localisé de la cellule par effet joule. Il est aussi possible qu'un échauffement soit produit par la thermalisation des porteurs libres photo-crées produits par l'absorption des photons de haute énergie. Cette thermalisation doit être importante dans les cellules InGaAs du fait de leur petit gap. La dégradation est elle aussi visible sur les cellules qui n'ont pas subi la mesure sous concentration mais qui ont tout de même été éclairées sous fort flux lumineux (cellules placées sur le même échantillon que la cellule mesurée sous concentration). Ce résultat indique que l'échauffement n'est pas dû au courant mais bien à la thermalisation des porteurs photo-crées.

Ces phénomènes ne devraient pas être problématiques lors de l'opération dans un empilement multi-jonction car le flux lumineux absorbé par la cellule InGaAs devrait être divisé par quatre dans le cas d'une cellule 4 jonctions. De plus, les photons de haute énergie seront déjà absorbés dans les cellules supérieures et la thermalisation des porteurs photo-crées sera donc beaucoup moins importante.

L'évolution du V_{oc} en fonction de la concentration de 20 à 200 soleils de la cellule ELO et de la cellule monolithique est présentée sur la Figure 4.22.

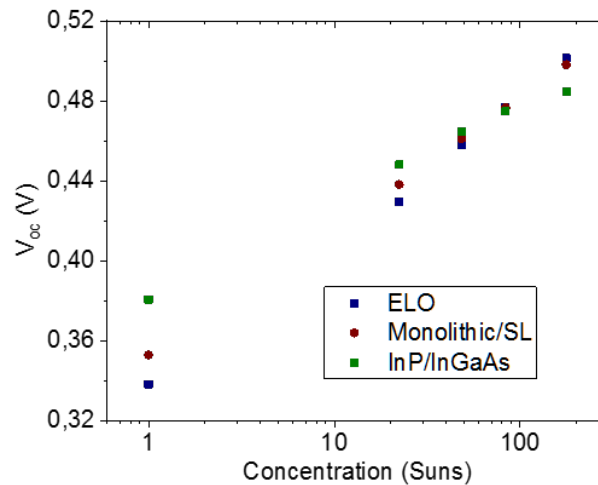


FIGURE 4.22 – V_{oc} en fonction de la concentration pour une cellule ELO, une cellule monolithique épitaxiée au-dessus d'un super-réseau (monolithic) et une cellule à hétéro-jonction InP/InGaAs épitaxiée par MOCVD (InP/InGaAs).

L'augmentation du V_{oc} , avec l'augmentation de l'intensité lumineuse, de la cellule InGaAs monolithique est moins rapide comparée à celle de la cellule ELO. La cellule montrant la plus faible augmentation de V_{oc} avec l'augmentation de la concentration est la cellule hétéro-jonction InP/InGaAs épitaxiée par MOCVD. Le V_{oc} des cellules ELO devient même le plus élevé des trois pour une concentration un peu plus faible que 200 soleils. Ce phénomène pourrait avoir deux origines : la première

étant la moindre importance des recombinaisons sur les bords de la cellule lorsque la concentration augmente, la seconde pouvant provenir du phénomène de recyclage des photons dû au confinement des photons dans les couches actives grâce au miroir métallique en face arrière [Kayes 2011, Geisz 2013, Sheng 2015], ce phénomène s'accroissant lorsque la concentration augmente.

Un autre phénomène est visible lorsque l'on regarde l'évolution des performances des cellules solaires en fonction de la concentration. Les cellules ELO présentent des résistances séries beaucoup plus faibles que celles des cellules monolithiques. Ceci permet de conserver de meilleures performances et un FF assez élevé jusqu'à 84 soleils (voir Figure 4.23). Au-delà de cette valeur, le FF a tendance à diminuer, cette diminution s'expliquant par le fait que les métallisations n'ont pas été optimisées pour être utilisées sous concentration. De plus, l'utilisation de cellules InGaAs dans un empilement multi-jonction entraînera une diminution du courant due à l'absorption des photons de haute énergie par les cellules supérieures et donc une baisse de ces pertes résistives.

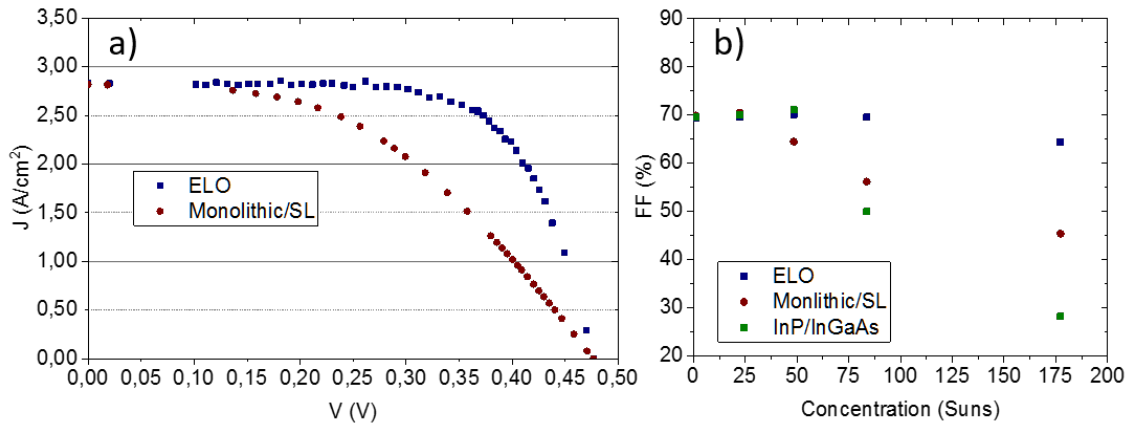


FIGURE 4.23 – a) Caractéristiques J-V sous un éclairement de 84 soleils de la cellule ELO et de la cellule monolithique et b) Évolution du facteur de remplissage en fonction de la concentration pour les trois structures précédemment évoquées.

La différence de comportement des trois cellules (ELO et les deux structures monolithiques) peut s'expliquer par une prise de contact différente sur la face arrière. En effet, le contact est plus proche de la couche active sur les cellules ELO par rapport aux cellules monolithiques, ce qui évite au courant de traverser tout le substrat. De plus, le contact est réalisé sur une couche d'InGaAs p+ qui est beaucoup plus facile à contacter que le substrat d'InP p+. Pour la structure InP/InGaAs, les fortes pertes résistives pourraient être dues à la conduction latérale du courant dans les couches d'InGaAs et d'InP p+. Ce résultat confirme l'importance de la gestion de la face arrière des cellules solaires lors de leur opération sous-concentration et les avantages qui peuvent être retirés du procédé ELO.

4.6.2.3 Uniformité des performances sur gaufres 2 pouces

Les mesures effectuées sur les cellules ELO permettent de réaliser une cartographie des performances sur les gaufres 2 pouces servant de substrats à la croissance (voir Figure 4.24).

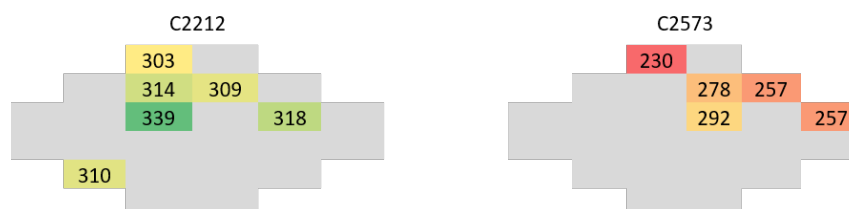


FIGURE 4.24 – Cartographie du V_{oc} sous un éclairage de 1 soleil des cellules en fonction de leur emplacement sur les deux gaufres 2 pouces ayant subi l'épitaxie de structure cellule solaire inversée.

On peut remarquer que les cellules les plus performantes sont situées au centre des gaufres, ce qui est généralement le cas avec une croissance MBE. Les cellules solaires fabriquées à partir de l'échantillon C2573 sont moins performantes que celles réalisées à partir du C2212. Cette différence pourrait provenir d'un problème de dopage ou bien d'une mauvaise gestion de la température durant la croissance du super-réseau ayant amené à la formation d'un plus grand nombre de défauts dans les couches actives. Les images PL et les mesures de dopage réalisées sur cet échantillon sont présentées en annexe.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, deux techniques de collage ont été explorées. La première technique, appelée transition de phase liquide, ouvre des perspectives pour un plus grand choix de superstrats et l'utilisation de matériaux moins onéreux. Les premiers résultats obtenus sont assez prometteurs. Cependant une meilleure gestion des contraintes induites par le superstrat doit être développée pour pouvoir l'utiliser. La deuxième technique, appelée thermocompression, est maintenant la technique de base du procédé ELO. Elle a pu être utilisée ici pour reporter et soulever des couches minces sur une feuille de polyimide. Même avec cette technique, il a été montré que la gestion de la contrainte thermique est de première importance dans la réussite de la fabrication de cellules solaires en couches minces cristallines.

Le développement du montage permettant d'appliquer la courbure pour faciliter le soulèvement étant toujours en cours, la taille maximale des couches minces cristallines soulevées a été de 8x8 mm². Un procédé de pré-isolation permettant d'accélérer le soulèvement des couches actives, a lui aussi été étudié. Cette technique n'a

cependant pas permis de s'affranchir de la nécessité d'appliquer une courbure aux couches actives à soulever. Une optimisation des caractéristiques géométriques du système (largeur des canaux de diffusion, taille des cellules solaires, épaisseur de la couche sacrificielle) pourrait modifier ce résultat.

Les cellules solaires fabriquées via le procédé ELO montrent des performances proches des cellules monolithiques sous un éclairement de 1 soleil. Le comportement sous concentration des cellules ELO est même meilleur que celui des cellules monolithiques grâce à la proximité avec le contact face arrière et l'effet miroir que joue celui-ci. Ce dernier résultat confirme l'intérêt d'utiliser des cellules en couche minces dans les cellules multi-jonctions et à fortiori en tant que sous-cellule du bas.

Chapitre 5

Reprise d'épitaxie pour le recyclage du substrat d'InP

5.1 Introduction

La reprise d'épitaxie sur un substrat ayant déjà subi au moins un cycle ELO est l'étape permettant de rendre le procédé global économiquement intéressant. Cette étape est donc d'une importance cruciale pour évaluer la pertinence de l'utilisation du procédé ELO pour la fabrication de cellules solaires à petit gap en couches minces cristallines à partir de substrats d'InP. Comme annoncé précédemment, cette étape doit éviter l'utilisation d'un procédé de polissage mécanique qui entraînerait un surcoût trop important. Ce chapitre est consacré, tout d'abord, à l'analyse de l'état de surface du substrat après soulèvement de la membrane. Ensuite, différentes approches utilisant des nettoyages à base de solutions chimiques et leur impact sur la surface du substrat sont présentées. L'objectif est d'obtenir une surface avec une rugosité minimale et sans résidus à la surface. Le même type de nettoyage sera appliqué à la membrane soulevée afin d'évaluer quelle technique pourra être utilisée pour en réaliser le report sous les sous-cellules à grand gap.

La qualification finale des préparations de surface est évaluée au moyen de la reprise d'épitaxie. Les résultats obtenus avec une structure simple comprenant un puits quantique seront présentés. Après optimisation de la préparation, les performances d'une structure cellule solaire crûe sur un substrat recyclé seront présentées.

5.2 État de l'art

La littérature sur la reprise d'épitaxie pour le procédé ELO est principalement centrée sur le recyclage de substrats de GaAs après soulèvement. On peut donc s'inspirer des méthodes utilisées, mais les solutions chimiques devront être adaptées aux alliages épitaxiés sur InP et à la préparation des surfaces d'InP.

Plusieurs études ont abordé la réutilisation des substrats après soulèvement de couches minces cristallines sur GaAs. Comme présenté dans le premier chapitre, la gravure de couches d'arséniures dans une solution HF amène à la formation d'arsenic métallique qui se redépose à la surface du substrat puis s'oxyde et cristallise [Smeenk 2012]. On peut s'attendre dans notre cas à ce même type de dépôt du fait de la gravure de l'AlAs et de l'InAlAs. La formation d' InF_3 est aussi théoriquement possible [Muscat 2015, Kim 2017c], ce qui pourrait être problématique car les composés fluorés sont généralement difficiles à graver [Pearton 1993].

Pour ce qui est de la réutilisation des substrats, Bauhuis et al. [Bauhuis 2010] ont exploré l'effet de différentes solutions chimiques sur le dépôt observé. Ils montrent d'abord que les solutions à base d'acide chlorhydrique sont très peu efficaces pour éliminer le dépôt à la surface. Ils montrent ensuite que les solutions à base d'acide sulfurique, d'ammoniac et de brome permettent d'améliorer sensiblement les rugosités de surface obtenues sur des substrats de GaAs, les meilleurs résultats étant obtenus avec une solution à base d'ammoniac. Néanmoins les résultats de la fabrication de cellules solaires sur substrats recyclés ont révélé que l'utilisation d'un traitement chimique à base d'ammoniac est moins efficace que l'utilisation d'une étape de CMP réalisée par un industriel.

Cependant, comme évoqué dans le premier chapitre, des substrats de GaAs ont déjà été réutilisés avec succès après un premier soulèvement de membrane sans l'utilisation de polissage mécanique : soit par l'utilisation d'une couche sacrificielle gravée par une solution HCl [Cheng 2013] soit par l'utilisation de couches de protection. Ces dernières permettent l'utilisation de gravures sélectives envers le substrat et, donc, l'utilisation de plusieurs solutions chimiques successives. Les surfaces obtenues après ces différentes étapes de gravure sont de très bonne qualité, c'est à dire avec une faible rugosité [Lee 2010, 2012, 2014]. On notera l'étude de Lee et al. de 2012 qui utilise une solution à base d'acide phosphorique pour éliminer les résidus et celle de 2014 de la même équipe qui utilise un plasma C_4F_8 pour se débarrasser des particules.

Dans ces deux cas, deux couches de protection étaient utilisées, une couche de GaAs de 100 nm en contact avec la couche sacrificielle et une couche d'InGaP de 50 nm. Suite au soulèvement, les couches de protection sont gravées chimiquement. La couche de GaAs est gravée par une solution à base d'acide phosphorique, celle

d'InGaP par une solution à base d'acide chlorhydrique. Chacune des solutions est hautement sélective envers la couche inférieure, ce qui permet de contrôler facilement l'arrêt de la gravure. Une surface avec une rugosité RMS=0,23 nm est ainsi obtenue. Ces auteurs ont testé les performances de trois composants crûs sur substrats recyclés, des cellules solaires GaAs, des diodes électroluminescentes AlGaInP/InGaP et des MESFETS n-GaAs. Les performances de chacun des composants sont comparables, après deux à trois cycles ELO, à celles obtenues après le premier cycle ELO.

Une étude similaire [Geum 2016] a été réalisée et des surfaces de très bonne qualité ont pu être obtenues après nettoyage par une solution HCl, puis gravure des couches de GaAs et d'InGaP. Cependant, les solutions utilisées pour graver les couches de GaAs et d'InGaP ne sont pas précisées. De plus, aucune performance de composants crûs sur substrats recyclés n'est présentée.

La seule étude réalisée sur InP est l'œuvre de Lee et al. [Lee 2010] pour laquelle des couches de protection composées d'InP et d'InGaAs, respectivement de 1,5 μm et 0,1 μm d'épaisseur. Le recyclage était réalisé en gravant la couche d'InP par une solution H_3PO_4 :HCl, puis la couche d'InGaAs avec une solution à base d'acide sulfurique. Dans cet article, l'épaisseur de la couche d'InP située au-dessus de la couche d'InGaAs est très élevée, ce qui entraîne un surcoût lors de la croissance par épitaxie. De plus, pour les tests de reprise d'épitaxie, l'épaisseur de la couche tampon d'InP a été augmentée pour atteindre 2 μm . Les résultats obtenus sur une cellule d'InP crûe sur le substrat recyclé étaient équivalents à ceux de cellules crûes sur un substrat industriel.

La préparation du substrat d'InP avant de réaliser la croissance par épitaxie a aussi été un sujet de recherche important. Deux solutions chimiques ont été principalement utilisées pour réaliser la préparation de la surface avant épitaxie. La première solution, à base de brome et de méthanol, permet de polir la surface d'InP [Regreny 1997, Chin 1988]. Cependant, les résultats obtenus sont très dépendants de la concentration en brome de la solution qui peut être difficile à contrôler car le brome est très volatile. La seconde solution, qui est devenue le standard pour la préparation, est à base d'acide sulfurique qui permet, entre autres, de supprimer une partie des contaminations organiques de la surface. Cette solution entraîne la formation d'un film mince d'oxyde [Massies 1986, Passenberg 1997, Regreny 1997, Sun 2005]. Ces 2 solutions seront testées dans notre étude. De plus, la pertinence d'utiliser des solutions gravant l'InP et les alliages arséniés sera évaluée.

Le rinçage et le séchage des échantillons peuvent impacter la qualité de surface obtenue [Regreny 1997]. Le procédé complet de préparation du substrat sera présenté dans la section dédiée. Finalement, la formation d'un oxyde à la surface du substrat assure une protection lors de la manipulation de l'échantillon entre le nettoyage et

l'insertion du substrat dans le réacteur d'épitaxie. De plus, en fonction de la méthode utilisée, cette oxydation peut permettre un nettoyage en éliminant une partie des particules organiques présentes à la surface [Hollinger 1993, Regreny 1997]. Dans le cadre de ce projet, nous disposons d'un ozoneur UVOx qui permet de générer un oxyde compatible avec la reprise d'épitaxie (après sa désorption), d'épaisseur et de composition contrôlées sur la surface d'InP.

5.3 État du substrat après soulèvement

La surface des substrats après soulèvement des membranes est recouverte de particules de différentes tailles comme le montre la Figure 5.1 sur plusieurs échelles et avec différentes techniques de caractérisation. Ces particules ressemblent fortement à celles observées par Smeenck et al. [Smeenck 2012]. On peut donc s'attendre à ce qu'elles proviennent de la décomposition des alliages lors de la gravure du super-réseau d'AlAs/AlInAs. Typiquement, il peut s'agir de résidus arséniés comme InAs ou de particules d'indium car ces éléments sont résistants à la gravure HF. Il se pourrait aussi que de l' InF_3 se forme en solution lors de la gravure des composés à base d'indium [Muscat 2015, Kim 2017c].

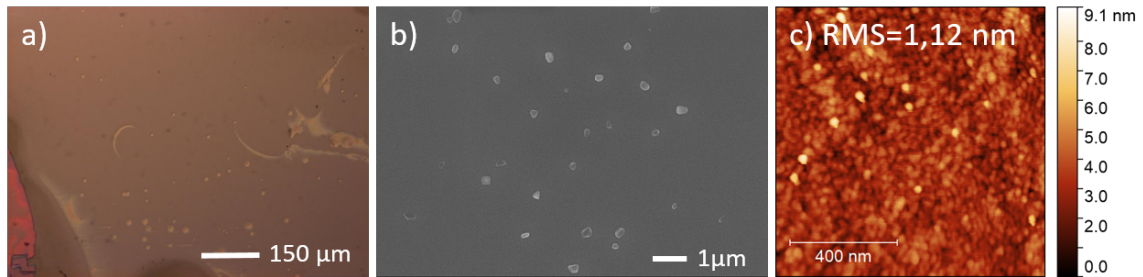


FIGURE 5.1 – Images de la surface du substrat après soulèvement de la membrane de semi-conducteur après collage et gravure dans une solution HF. Les images sont réalisées par : a) microscopie optique, b) microscopie électronique à balayage (MEB) et c) AFM.

Les images MEB montrent clairement la présence de cristallites. Smeenck et al. [Smeenck 2012] ont pu observer sur des substrats de GaAs que ces cristallites se forment à partir des particules durant les heures suivant la gravure lors du stockage des échantillons (typiquement 3 à 4 heures).

Afin de déterminer la nature des éléments chimiques présents à la surface du substrat, les échantillons ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Le spectre général réalisé sur le substrat est présenté sur la Figure 5.2.

On peut remarquer que les pics associés à l'aluminium sont de très faible intensité voire inexistants. L'aluminium ayant une section efficace très faible [Yeh 1985], il est

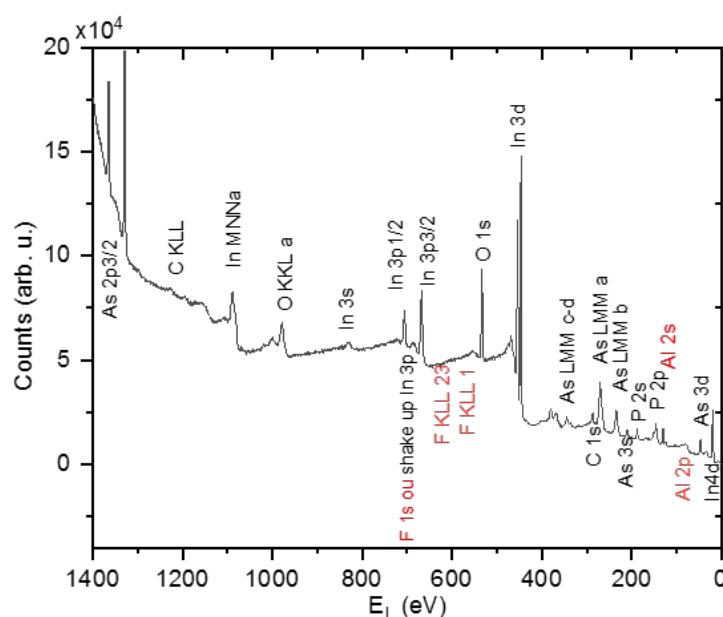


FIGURE 5.2 – Spectre général XPS, mesuré entre les énergies de liaisons $E_L=1400$ et 0 eV, obtenu sur la surface du substrat d'InP après soulèvement de la membrane. Les énergies auxquelles devraient se trouver les pics XPS relatifs aux éléments sont indiquées sur le spectre.

cependant difficile de savoir si la couche d'InAlAs a été entièrement gravée ou s'il reste des composés d'aluminium dans les particules observées. À la vue des vitesses de gravure de l'InAlAs LM dans une solution HF 40% vol. (environ 40 nm/h) il est possible que la couche InAlAs ait été complètement gravée sur les bords de l'échantillon et pas au centre.

La seconde observation est que l'on ne voit pas de pics associés à l'élément fluor, alors que les pics KLL de cet élément sont habituellement très visibles [Lee 2009]. Il n'y a donc pas de composés fluorés tels que l' InF_3 ou l' AlF_3 , qui se sont formés et déposés à la surface du substrat. Le nettoyage de la surface devrait être par conséquent facilité car ces composés sont généralement difficiles à éliminer [Pearton 1993, Ramos 2007].

Une information importante que l'on peut tirer de cette analyse chimique, est l'absence totale de pics associés aux métaux utilisés pour le collage (Cr, Pt et Au). De telles contaminations sont également complexes à éliminer.

Finalement, la majorité des pics sont associés à de l'arsenic, de l'indium et du phosphore oxydés. Les particules à éliminer sont donc probablement des oxydes mixtes composés d' InO_x et d' AsO_x , le pic de phosphore provenant certainement de la couche tampon d'InP.

5.4 Stratégies de recyclage envisagées

Afin de satisfaire aux exigences présentées précédemment, notamment la non-utilisation de polissage mécanique, plusieurs stratégies de recyclage sont envisagées. Du fait de la composition différente du substrat d'InP comparée au GaAs de nouvelles solutions chimiques pourront être testées car il est possible d'utiliser des solutions gravant les arséniures sans endommager le substrat.

Pour la stratégie envisagée qui n'intègre pas de couches de protection, il est nécessaire de ne pas utiliser de solutions gravant fortement l'InP et notamment les solutions révélant certains plans cristallins, telles que les solutions à base d'HCl. Les deux autres stratégies envisagées utilisent une couche de protection d'InGaAs entre le substrat et le super-réseau. Cette couche permet l'utilisation de solutions gravant l'InP [Lee 2010] mais également de pouvoir effectuer des traitements plus agressifs (par exemple plasma) sans endommager le substrat. La dernière gravure avant épitaxie est la gravure de la couche d'InGaAs qui révèle la surface d'InP. Ces stratégies sont présentées schématiquement sur la Figure 5.3.

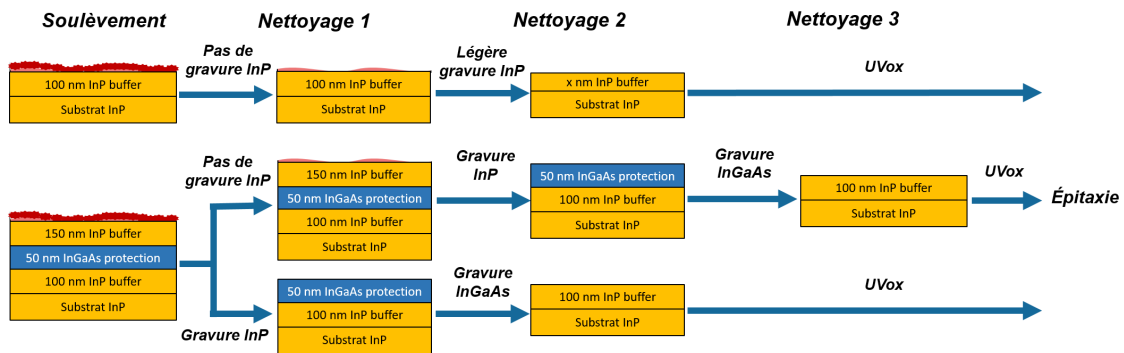


FIGURE 5.3 – Représentation schématique des différentes stratégies de recyclage envisagées.

Dans toutes les stratégies, il est envisagé de graver, même légèrement, la surface d'InP qui a été en contact avec la solution HF et les résidus de gravure et qui pourrait donc être endommagée.

La prochaine section est consacrée à l'évaluation des différentes solutions pouvant être utilisées et de leur impact sur le dépôt observé après soulèvement des membranes et sur la surface d'InP.

5.5 Développement d'une méthode de recyclage

5.5.1 Choix des solutions chimiques

Plusieurs solutions chimiques ont été testées afin de rendre le substrat apte à permettre une reprise d'épitaxie après le soulèvement des membranes dans la solution HF.

Nous avons évalué trois catégories de solutions. La première catégorie est composée de solutions ne gravant ni l'InP, ni l'InGaAs mais pouvant graver les particules d'arsenic métalliques. La seconde catégorie est composée de solutions gravant principalement l'InGaAs (et l'InAlAs) et gravant lentement ou pas du tout l'InP. Ces solutions pourront être utilisées pour réaliser un premier nettoyage sur la surface d'InP ou bien pour graver la couche de protection d'InGaAs et laisser une surface d'InP de bonne qualité. La troisième catégorie est composée de solutions à base de HCl qui sont connues pour graver rapidement l'InP mais pas l'InGaAs. La solution HCl :H₂O (3 :1) grave l'InP à des vitesses de plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$ [Adachi 1981]. En dessous du ratio 3 :1 la vitesse de gravure de l'InP dans la solution HCl :H₂O chute. Cette chute peut-être contrecarrée en remplaçant l'eau par de l'acide H₃PO₄ [Adachi 1981]. Les solutions à base d'HCl sont connues pour ne pas attaquer l'InGaAs.

La vitesse de gravure des alliages III-V LM sur InP dans ces différentes solutions et leurs effets sur la surface d'InP sont résumés dans le Tableau 5.1.

Solution	Vitesse de gravure ($\mu\text{m}/\text{min}$)			Surface InP
	InP	InAlAs	InGaAs	
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O (5 :1 :1)	0,028*	2,5 ^a	1,9 ^a	Polissage
Acide citrique :H ₂ O ₂ (1 :2)	0,001 ^b	0,003 ^b	0,144 ^b	
H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ (1 :1)	0,011*	3 ^a	3,3 ^a	Polissage
NH ₄ OH :H ₂ O ₂ :H ₂ O (1 :1 :50)	-*	?	-*	
HCl :H ₂ O (1 :2)	0,07 ^c	-	-	
HCl :H ₂ O (3 :1)	12 ^c	0,648 ^d	-	Révèle plans ^c
HCl :H ₃ PO ₄ (1 :10)	0,239*	-	-	Polissage ^e , défauts*
Br :méthanol (1 :1000)	8,0 c	x	x	Polissage

Tableau 5.1 – Solutions chimiques envisagées pour le nettoyage et leurs vitesses de gravure de l'InP et des alliages InGaAs et InAlAs, x" : gravure rapide ; "-" : gravure faible ou inexistante ; " ? " : gravure inconnue, "*" vitesse mesurée durant cette étude. Références : ^a :[Stano 1987] ; ^b :[DeSalvo 1992] ; ^c :[Adachi 1981] ; ^d :[Sauer 1992] ; ^e :[Buchmann 1982].

Il est important de noter que la solution H₂SO₄ :H₂O₂ :H₂O (5 :1 :1) doit être refroidie avant utilisation (en effet le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau entraîne une réaction exothermique). L'utilisation de cette solution à sa température initiale entraînera une rugosification de la surface et une révélation de certains plans

cristallins. Dans notre cas, la solution a été utilisée à une température de 25 °C.

Les solutions $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1, 25 °C) et $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 :1) gravent légèrement l'InP et offrent des surfaces de bonne qualité. La solution $\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 :10) présente des vitesses de gravure assez importantes de l'InP tout en restant dans une gamme permettant de maîtriser la gravure de la couche d'InP située au-dessus de la couche de protection d'InGaAs. De plus, cette solution limite la révélation de plans cristallins, comparée à une solution $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (3 :1). Les défauts observés à la surface proviennent des nombreuses bulles qui se forment lors du mélange des deux acides (réaction exothermique), ces bulles étant encore présentes après refroidissement de la solution. Elles masquent donc partiellement la surface du substrat et entraînent l'apparition de défauts. Cependant ces défauts ne sont pas présents lorsque que la surface est protégée localement par de la résine ou lorsqu'une couche d'InGaAs sert d'arrêt à la gravure, comme présenté sur la Figure 5.4.

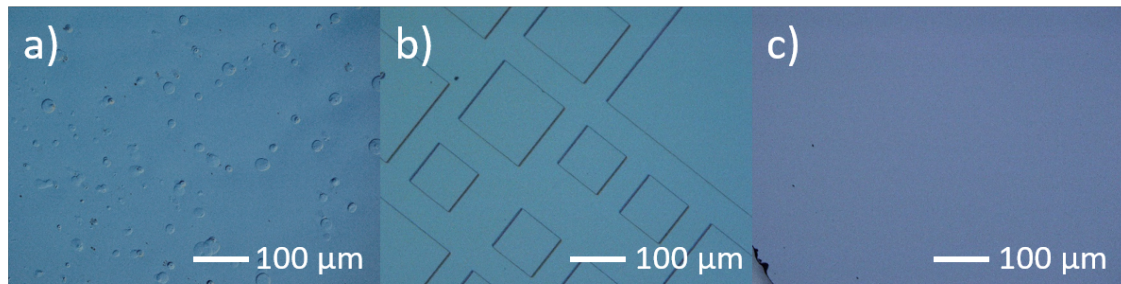


FIGURE 5.4 – Images par microscopie optique d'échantillons gravés par une solution $\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 :10) : a) pleine plaque, b) partiellement protégés par de la résine et c) après arrêt de la gravure sur une couche d'InGaAs.

A priori, il ne devrait donc pas y avoir de problèmes à utiliser cette solution en présence d'une couche d'arrêt d'InGaAs.

Les solutions à base d'acide citrique et de NH_4OH sont connues pour la gravure de composés arséniés et seront donc testées pour nettoyer le dépôt visible à la surface du substrat.

Les effets de ces différentes solutions sur le dépôt sont présentés dans le paragraphe suivant.

5.5.2 Impact des solutions chimiques sur le dépôt de sous-gravure et la surface du substrat à recycler

Le développement du procédé de recyclage a nécessité de nombreux échantillons. Pour cette raison, les membranes actives ont été soulevées à partir d'échantillons tests en déposant une couche de Cr contrainte, puis en réalisant la gravure de la couche sacrificielle dans une solution HF à 40% vol. à 21 °C. La couche sacrificielle

est composée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM 3x1,5 nm/2x1 nm et la membrane des structures tests comprend un puits d'InGaAs. Ce type de soulèvement a été réalisé sur des échantillons de 5x5 mm² de surface. Les temps de gravure dans une solution HF 40% vol. à 21 °C sont assez courts car la courbure imposée par le Cr accélère fortement la gravure. L'état de surface obtenu après cette étape est très similaire à celui obtenu après collage et soulèvement des couches minces comme le montre la Figure 5.5. Les échantillons utilisés pour cette étude ne présentent pas de couche d'InGaAs de protection dans leur structure.

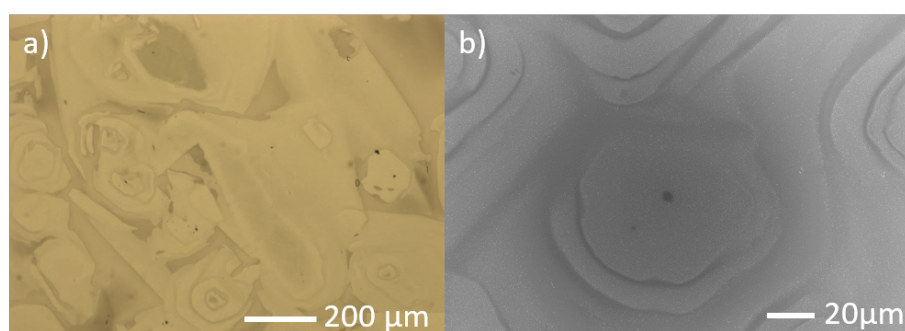


FIGURE 5.5 – Images de la surface du substrat après soulèvement de la membrane assisté par Cr, observée par microscopie a) optique et b) électronique.

Les solutions à base d'acide chlorhydrique et de brome ne montrent pas d'effets sur le dépôt. Elles montrent même une certaine rugosification de la surface, comme le montre la Figure 5.6.

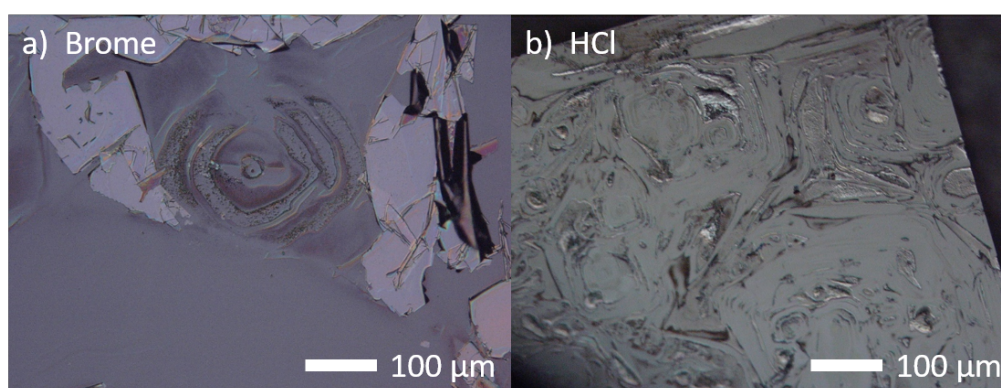


FIGURE 5.6 – Images de la surface du substrat après traitement chimique par : a) Br :méthanol (1 :1000) 1 min et b) HCl :H₂O (1 :2) 1 min.

Les deux solutions attaquent la couche d'InP mais ne semblent pas graver les résidus. Cette observation est compréhensible pour la solution HCl qui a une très faible capacité à graver les couches d'arséniures [Stano 1987]. On pouvait s'attendre à de meilleurs résultats avec la solution à base de brome, à la vue des résultats obtenus par Bauhuis et al. [Bauhuis 2010] sur des substrats de GaAs. Il semblerait

donc que la solution de Brome attaque préférentiellement l'InP comparativement aux couches arséniées.

D'après ce premier résultat, il est difficilement envisageable d'utiliser une solution gravant l'InP juste après le soulèvement, comme présenté sur la Figure 5.3. Dans le cas de l'utilisation d'une couche de protection d'InGaAs, il est donc nécessaire d'ajouter une première étape de nettoyage du dépôt avant de graver la couche d'InP située au-dessus de la couche de protection d'InGaAs.

Les autres traitements sont quant à eux beaucoup plus efficaces pour éliminer les particules à la surface du substrat, comme le montre la Figure 5.7.

On peut remarquer que la solution qui permet d'obtenir la meilleure surface après traitement chimique est la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) 3 min.

Les autres solutions éliminent la plupart des résidus à la surface, comme le montrent les images réalisées par microscopie optique. Les images AFM révèlent cependant la présence de particules nanométriques sur la surface du substrat. Dans le cas de la solution à base d'acide citrique, ces particules ont déjà été observées lors de la gravure de la couche contact d'InGaAs. On peut aussi observer, par microscopie optique, la présence de nombreux résidus sur la surface qui ne sont pas visibles sur les autres échantillons. Il est donc préférable d'éviter l'utilisation de cette solution.

Pour les solutions à base d'ammoniac et d'acide phosphorique, on peut supposer que ces solutions n'éliminent qu'une partie des particules présentes après soulèvement (InAs, InAlAs ou oxyde d'arsenic). La solution $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ est bien connue pour sa capacité à graver certains composés d'arséniure et notamment le GaAs [Gannon 1974], le NH_4OH permettant notamment d'éliminer les oxydes d'arsenic [Rei Vilar 2005]. Cependant, cette gravure n'attaque pas ou très peu les composés d'InAs. La solution à base d'acide phosphorique est normalement assez efficace pour graver les composés d'arsenic. Mais il est aussi possible que des résidus d'oxyde d'indium bloquent l'une ou l'autre des réactions.

Lorsque l'on utilise ces deux solutions l'une après l'autre (ammoniac puis acide phosphorique), on obtient des surfaces de très bonne qualité, proches de celles obtenues avec la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (Figure 5.8). Ce résultat montre que chacune élimine une partie des composés présents en surface, améliorant ainsi le retrait des particules. Enfin on notera que la rugosité RMS de ces deux préparations de surface est excellente et meilleure que notre référence « epi-ready ». Elles sont donc de bonnes candidates pour notre procédé de recyclage de substrat.

Le bilan des effets des différentes solutions sur le dépôt et leur possible utilisation sont résumés dans le Tableau 5.2.

L'utilisation de ces trois solutions ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2$ (5 : 1 : 1 TA), $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1) et $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50)), ainsi que leurs différentes combinaisons, va donc être testée. La solution à base d'ammoniac n'a été utilisée que pour la

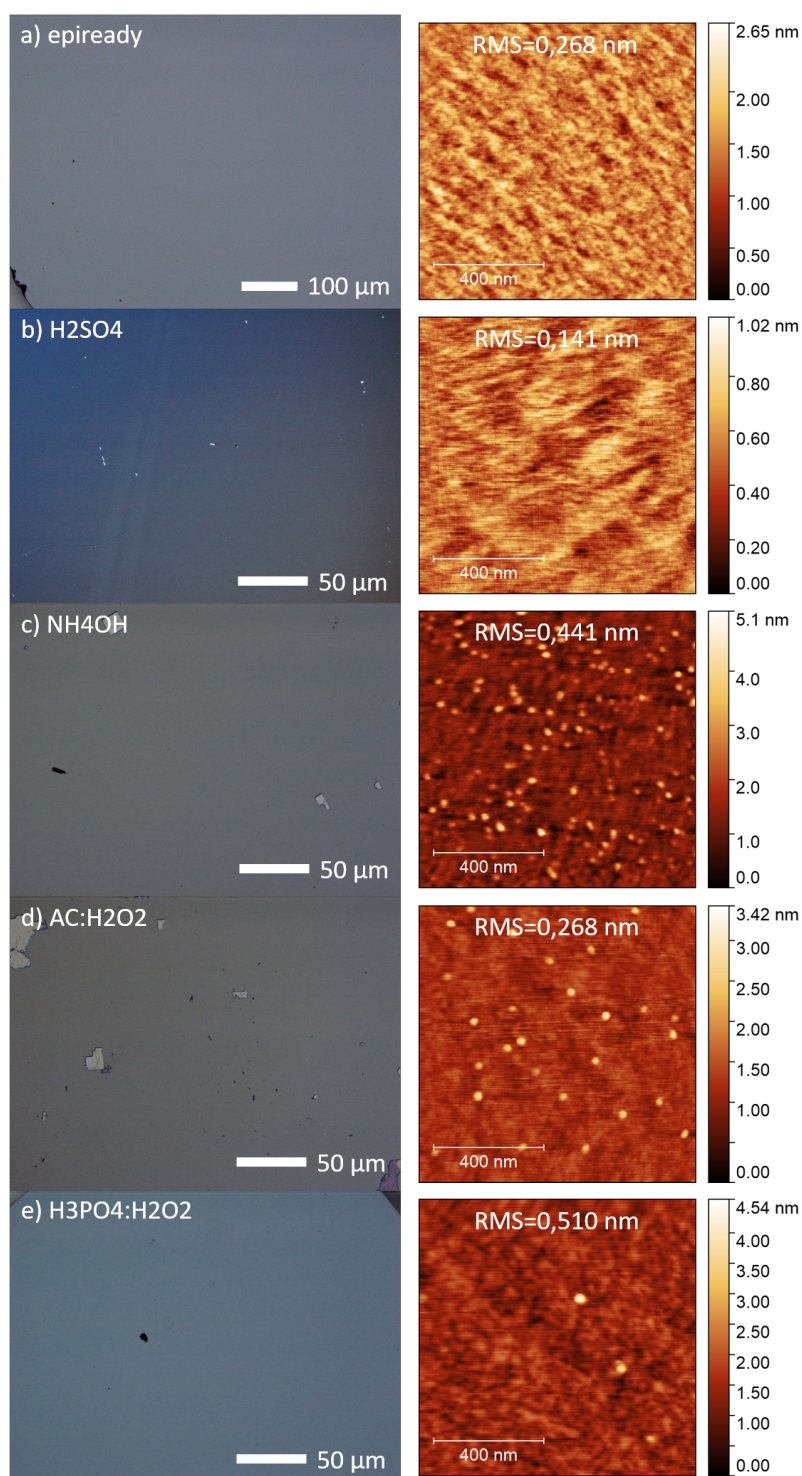


FIGURE 5.7 – Images (microscopie optique et AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface du substrat : a) epi-ready et après soulèvement et traitement chimique : b) H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O (5 : 1 : 1) 3 min , c) NH_4OH : H_2O_2 : H_2O (1 : 1 : 50) 5 min, d) Acide citrique : H_2O_2 (1 : 2) 5 min et e) H_3PO_4 : H_2O_2 (1 : 1) 3 min.

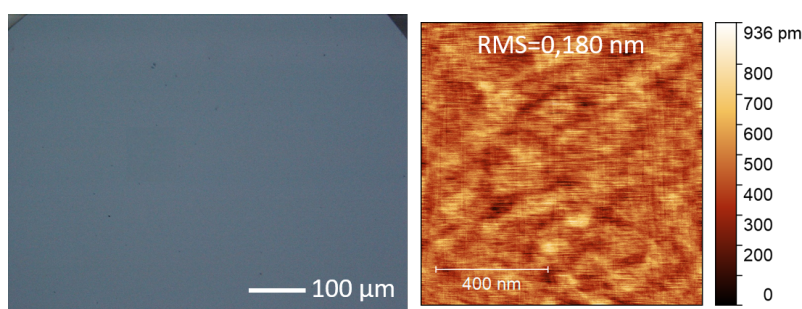


FIGURE 5.8 – Images (microscopie optique et AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de la surface du substrat après traitement chimique $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) 5 min puis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1) 3 min.

Solution	Gravure dépôt	Utilisation possible
$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1)	Totale	Nettoyage, InGaAs, préparation InP
Acide citrique : H_2O_2 (1 : 2)	Partielle	Nettoyage, InGaAs
$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1)	Partielle	Nettoyage (+ NH_4OH), InGaAs, préparation InP
$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50)	Partielle	Nettoyage (+ H_3PO_4)
$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 2)	Non	Gravure InP protection
$\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1)	Non	Gravure InP protection
$\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 : 10)	Non	Gravure InP protection
$\text{Br} : \text{méthanol}$ (1 : 1000)	Non	Gravure InP protection

Tableau 5.2 – Effet des différentes solutions testées sur le dépôt et leur possible utilisation pour le recyclage des substrats.

première étape, car les deux autres solutions gravent légèrement et polissent les surfaces d'InP, ce qui devrait permettre d'améliorer la reprise d'épitaxie sur ces surfaces. L'utilisation de ces solutions a aussi été testée sur des membranes reportées sur Kapton et soulevées, afin de vérifier quelles solutions pourraient être utilisées pour réaliser ensuite une étape de collage.

5.6 Application du procédé à la membrane III-V

Dans notre dispositif final, la membrane doit pouvoir être collée sur une cellule grand gap. Nous avons souhaité vérifier que la procédure de nettoyage que nous avons développée pour le substrat s'applique également aux membranes. De la même façon que le substrat, la membrane est recouverte d'un tapis de particules similaire à celui observé sur le substrat (voir Figure 5.9.a).

En appliquant un nettoyage ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 50) pendant 5 min puis $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) pendant 3 min à 25 °C, Figure 5.9.b) on retrouve

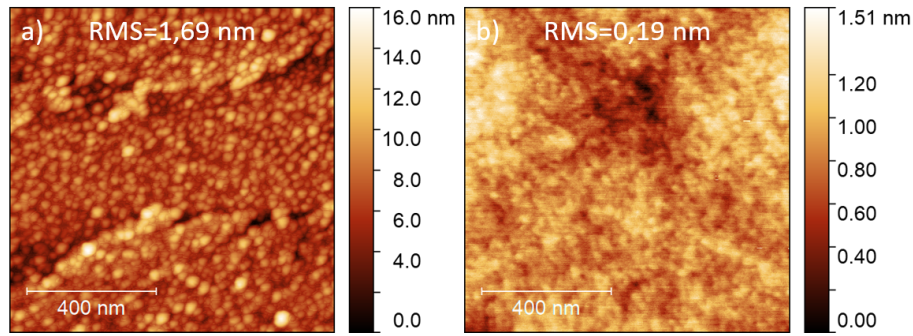


FIGURE 5.9 – Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et rugosité RMS correspondante de la surface d’une membrane InP/InGaAs de 120 nm d’épaisseur reportée sur une feuille de Kapton de $25 \mu\text{m}$: a) juste après le soulèvement dans une solution HF et b) après nettoyage $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2\text{H} : \text{H}_2\text{O}$ (1 :5 :50) pendant 5min puis $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2\text{H} : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 3 min à 25°C .

une surface de très bonne qualité avec une rugosité RMS inférieure à 0,2 nm. Cette qualité de surface est adaptée aux différentes techniques de collage présentées précédemment et devrait permettre de reporter les jonctions réalisées par ELO à partir de substrats d’InP sous les jonctions réalisées à partir de substrats de GaAs.

5.7 Évolution de la chimie de surface avec le traitement utilisé

Afin de déterminer l’évolution chimique de la surface des substrats, un échantillon ayant subi une opération de collage et de soulèvement d’une membrane de 120 nm d’épaisseur, a été analysé par XPS après chaque étape de nettoyage. La procédure utilisée commence par un nettoyage $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) puis un nettoyage $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 3 min suivi d’un traitement UVox pendant 1 min. Les résultats obtenus sur le spectre général et sur les spectres correspondants aux orbitales Oxygène 1s, Indium $3d_{5/2}$, Arsenic $2p_{3/2}$ et Phosphore 2p sont présentés sur la Figure 5.10.

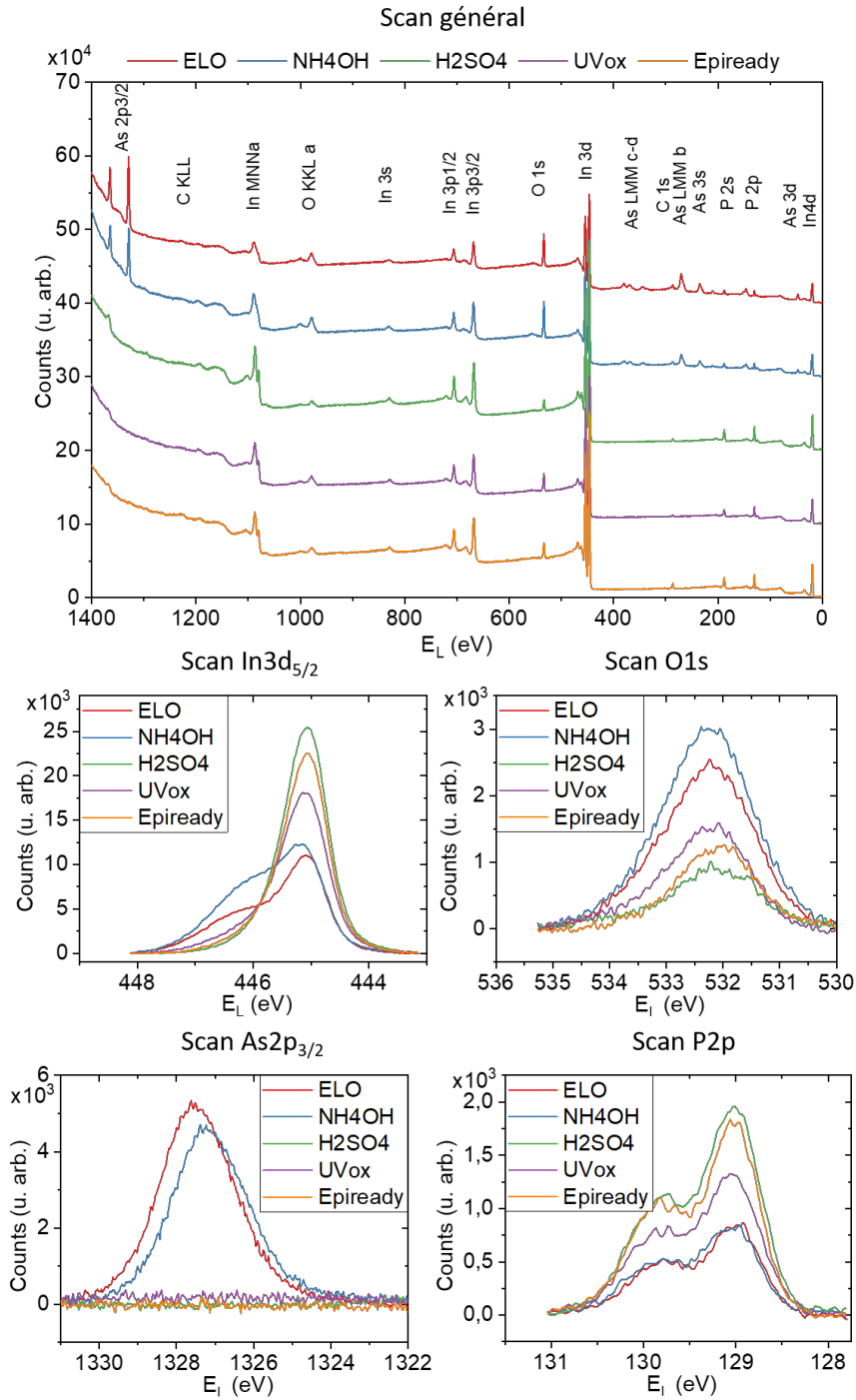


FIGURE 5.10 – Comparaison des spectres XPS, calés en énergie sur le pic P2p, obtenus sur un substrat ayant subi un soulèvement de membrane, avant et après différents traitements : *ELO* : après soulèvement, *NH4O* : $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 50) pendant 5 min puis *H2SO4* : $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) pendant 3 min puis *UVox* : traitement UVox pendant 1min ; les spectres d'un substrat epi-ready industriel sont aussi présentés (*Epiready*).

Le traitement $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 50) pendant 5 min entraîne une diminution de l'intensité des pics associés à l'arsenic et une augmentation des pics associés à l'indium. On peut aussi remarquer un léger déplacement vers le niveau Fermi du pic As $2p_{3/2}$. Ce déplacement pourrait provenir de la gravure de particules d'arsenic métalliques [Rei Vilar 2005]. Il pourrait aussi s'agir d'une réduction de l'arsenic lié (InAs, InAlAs) [Rei Vilar 2005]. On peut aussi remarquer une augmentation de l'intensité du pic O1s ainsi qu'un double pic sur le spectre In $3d_{5/2}$. Il y a donc un oxyde d'indium provenant de l'oxydation, soit de l'indium encore présent à la surface (InAlAs ou InAs), soit de l'indium de la surface d'InP [Losurdo 2009, Liu 2012, Wang 2014]. Cette oxydation pourrait être due à la présence de l'eau oxygénée dans la solution $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 50).

On peut donc supposer que le traitement $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 5 : 50) grave les particules d'arsenic métallique (oxydées ou non), réduit les composés arséniures liés (InAs, InAlAs) et oxyde les alliages à base d'indium.

Ce double pic disparaît ou est très fortement atténué après le traitement $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ pendant 3 min. On peut aussi voir disparaître les pics associés à l'arsenic, ce qui confirme bien la gravure des arséniures par cette solution et la récupération d'une surface composée d'InP après cette gravure. Les profils des différents spectres sont en tout cas très proches de ceux obtenus avec le substrat epi-ready, avec des pics associés à l'oxygène plus faible. La solution H_2SO_4 étant connue pour son efficacité de désoxydation de la surface d'InP, ce résultat est peu surprenant [van Dorp 2013].

Finalement, le traitement UVox augmente sensiblement les pics associés à l'oxygène en réoxydant la surface du substrat. On peut aussi remarquer une légère réapparition du pic associé à l'oxyde d'indium sur le spectre In $3d_{5/2}$. Cette oxydation est sûrement un peu plus élevée que celle réalisée dans la fabrication de substrat industriel epi-ready. Il faudra donc réaliser une désoxydation plus longue à 500 °C avant le début de la croissance. En effet, il a été remarqué la nécessité de laisser plus longtemps le substrat recyclé à des températures élevées pour réaliser la désorption de l'oxyde de surface (voir paragraphe suivant).

Cette analyse chimique des différents traitements montre que les composés d'arsenic ont bien été éliminés. La surface obtenue est bien une surface d'InP oxydée qui devrait être prête à recevoir une croissance épitaxiale après désorption de l'oxyde.

5.8 Reprise d'épitaxie sur substrats recyclés

La meilleure façon de qualifier une préparation de surface reste la reprise de croissance épitaxiale sur le substrat recyclé. Suite à l'étude des différents traitements chimiques sur l'état de surface du substrat, des tests de reprise de croissance ont

été menés avec la sélection des préparations de surface qui nous semblaient les plus performantes. La structure utilisée pour réaliser ces tests est composée d'un puits quantique d'InAsP contraint de 5 nm d'épaisseur, inséré entre deux couches d'InP (Figure 5.11). Le puits est très proche (150 nm) de la surface du substrat et permet donc de bien révéler les défauts qui pourraient encore être présents après nettoyage.



FIGURE 5.11 – Structure utilisée pour les tests de reprise de croissance.

Les échantillons sont ensuite caractérisés en comptabilisant le nombre de défauts par microscopie optique. L'intensité de PL du puits quantique d'InAsP permet aussi de caractériser la qualité de la reprise de croissance sur substrats recyclés. Comme nous l'avons décrit précédemment dans la section 5.5.2, tous les échantillons ont subi au préalable le procédé de soulèvement de la membrane par dépôt de Cr et sous-gravure HF.

5.8.1 Préparation du substrat

Avant de rentrer le substrat dans le réacteur d'épitaxie, plusieurs étapes sont nécessaires pour conditionner le substrat. Tout d'abord, le nettoyage est réalisé en utilisant les différentes solutions chimiques présentées précédemment. Lorsque le dernier traitement de nettoyage n'est pas la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1), le substrat subit une désoxydation dans une solution d'acide sulfurique concentré afin de garantir une chimie de surface équivalente sur tous les échantillons. Ensuite, le substrat est plongé dans deux bains d'isopropanol (2 min chacun) afin d'éviter tout contact entre l'acide sulfurique et l'eau qui pourrait entrainer une réaction exothermique. Les substrats sont ensuite rincés sous un filet d'eau continu pendant 5 min puis séchés à l'aide de vapeur d'isopropanol pour favoriser le retrait de l'eau et éviter la contamination de la surface. Certains échantillons ont subi un traitement d'oxydation UVox pendant 1 min afin d'éliminer les derniers résidus organiques et de protéger l'InP de re-contaminations. Finalement, les substrats ainsi préparés sont réinsérés dans le réacteur d'épitaxie.

La désorption thermique de l'oxyde de surface du substrat est réalisée sous une Pression Équivalente dans le Flux (PEF ou BEP en anglais pour Beam Equivalent Pressure) de 1.10^{-5} torr de P_2 à 500 °C et est suivie sur le diagramme de diffraction

RHEED. La qualité de la reconstruction de surface ainsi que sa température d'apparition peuvent nous renseigner sur la qualité de la préparation. Il est à noter que toutes les préparations de surface ont amené à une reconstruction de surface (2x4) standard, comme on peut le voir sur la Figure 5.12 qui montre la reconstruction de surface obtenue sur un substrat epi-ready et un substrat ayant subi un nettoyage $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) pendant 5 min puis $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 3 min.

Les échantillons ayant subi un traitement UVox nécessitent une désoxydation un peu plus longue que les substrats epi-ready. Les substrats n'ayant pas subi de traitement UVox sont désoxydés de façon très rapide, comparé aux autres substrats. Le traitement UVox forme donc un oxyde plus épais ou plus dense que celui réalisé industriellement sur les substrats epi-ready.

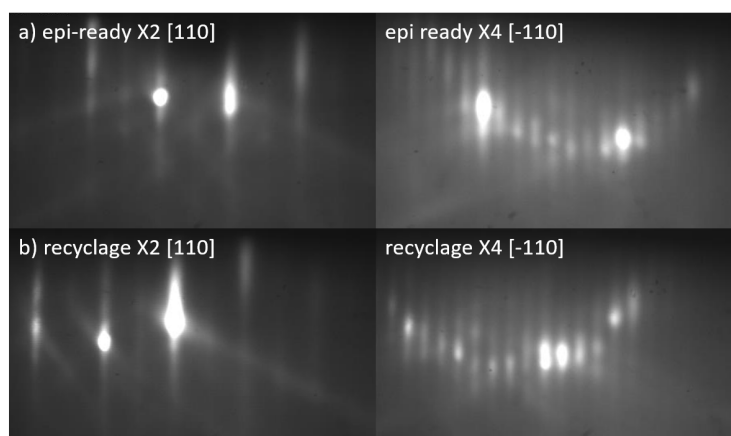


FIGURE 5.12 – Reconstruction de surface (2x4) observée par diffraction RHEED après désoxydation à 500 °C sous une pression ($\text{PEF}=1.10^{-5}$ torr) de phosphore (P_2) d'un substrat : a) epi-ready et b) ayant subi un soulèvement de membrane puis un nettoyage $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) pendant 5 min puis $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 3 min.

Ce résultat montre que toutes les solutions utilisées ont permis de retrouver la surface d'InP et d'enlever la plupart des résidus. La diffraction RHEED étant une sonde de l'échelle nanométrique (la longueur de cohérence des électrons L_c est de l'ordre d'une dizaine de nm), elle ne rend compte que partiellement de la qualité de la surface. Afin de pouvoir connaître plus précisément quelle solution est la plus intéressante une étude plus poussée a été réalisée.

5.8.2 Comparaison des différentes solutions chimiques utilisées

Après le soulèvement assisté par une couche de chrome, les échantillons sont traités selon le protocole présenté précédemment et la croissance du puits d'InAsP

est réalisée. Les résultats d'intensité de PL obtenue et du nombre de défauts sont présentés sur la Figure 5.13.

La plupart des échantillons utilisés ne comprenaient pas de couche d'InGaAs de protection. L'utilisation d'une telle couche n'a été réalisée que sur le dernier échantillon de notre série avec l'utilisation de la solution POCL (Figure 5.13).

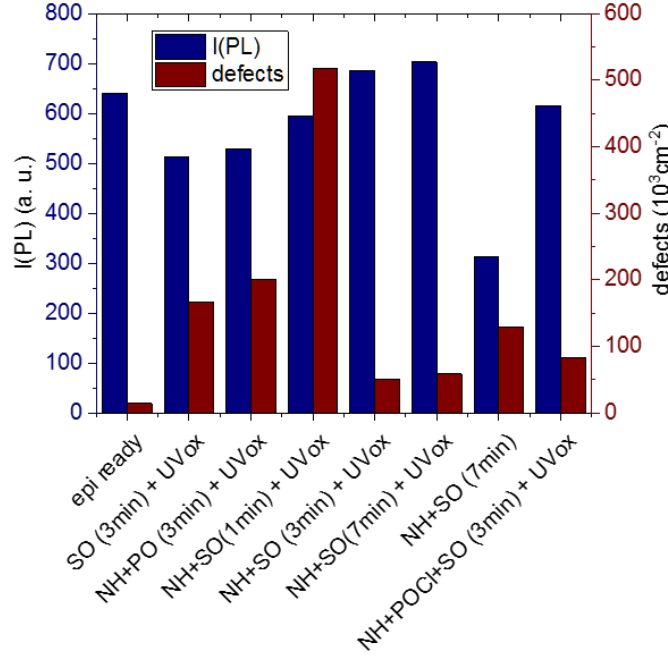


FIGURE 5.13 – Intensité de PL et densité de défauts obtenus après croissance d'un puits d'InAsP sur un substrat epi-ready et sur des substrats recyclés. Les abréviations pour les traitements sont les suivantes : *NH* : $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) pendant 5 min ; *PO* : $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1) ; *SO* : $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) ; *POCl* : $\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4$ (1 : 10) pendant 1 min.

Les traitements comprenant seulement une étape $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) ou bien la combinaison $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) puis $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 : 1), entraînent une légère diminution de l'intensité de PL et une forte augmentation de la densité de défauts. Ces défauts n'étaient pas visibles avant la croissance et pourraient être dus à la couche d'oxyde de surface ou à un nettoyage incomplet de la surface.

On peut remarquer que les 2 traitements les plus efficaces sont ceux utilisant une combinaison $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) puis $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1). En effet, elle permet d'obtenir des intensités de PL très proches de celle obtenue sur un substrat d'InP epi-ready. On peut aussi remarquer que le temps de gravure dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) est important. En effet, pour un temps trop court (1 min) le nombre de défauts est très élevé comparé aux autres traitements (Figure 5.14.a). Pour un temps plus long (7 min) les résultats semblent bons mais

de nouveaux défauts pyramidaux commencent à apparaître (Figure 5.14.b).

Le dernier traitement a été réalisé avec une couche d'InGaAs de protection. Il est alors nécessaire d'ajouter une étape de gravure de la couche d'InP située entre le super-réseau et la couche d'InGaAs. Cependant, l'ajout de la gravure $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 :10) entraîne l'apparition de nouveaux défauts qui s'apparentent à ceux d'une sous-gravure de la couche d'InP sous la couche d'InGaAs. Ceci pourrait provenir de défauts de la couche d'InGaAs qui permettraient à la solution de percer cette couche de protection. Ce problème pourrait probablement être supprimé en augmentant l'épaisseur de la couche d'InGaAs de protection ou en utilisant une couche d'InAlAs LM de protection qui devrait résister suffisamment longtemps à une solution $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 :10).

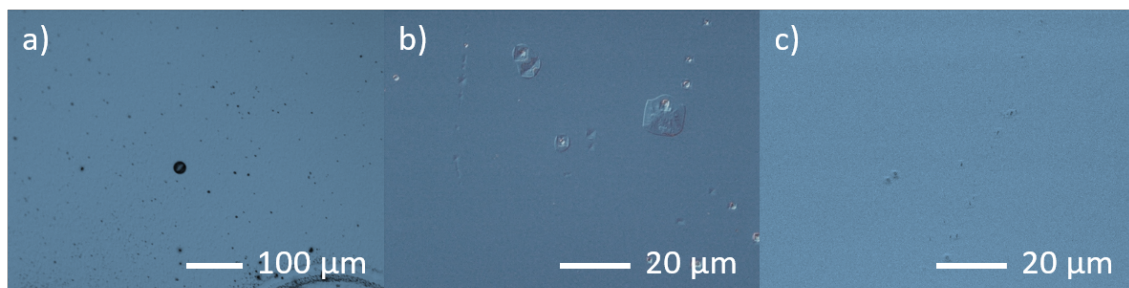


FIGURE 5.14 – Images de microscopie optique de la surface du substrat après croissance sur substrats recyclés ayant subi un traitement : a) $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) puis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 1 min, b) $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) puis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 7 min et c) $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) puis $\text{HCl}:\text{H}_3\text{PO}_4$ (1 :10) pendant 1 min puis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1) pendant 3 min.

Sur les images de la Figure 5.14, il est possible de distinguer différents types de défauts. Les défauts reliés à des résidus sur la surface ont une forme arrondie et les défauts reliés à des problèmes de gravure prennent des formes carrées du fait de la révélation de certains plans cristallins. Ce résultat montre l'importance de l'optimisation des différentes solutions de nettoyage dans la procédure de recyclage.

La dernière conclusion que l'on peut tirer de cette étude est l'importance de l'étape d'oxydation UVox. En effet, si celle-ci n'est pas réalisée on remarque une chute importante de l'intensité de PL ainsi qu'une augmentation de la densité de défauts. La qualité et la nature de l'oxyde en surface (composition et épaisseur) est donc un paramètre prépondérant à la réussite du recyclage du substrat.

5.8.3 Fabrication de cellules solaires sur substrats recyclés

Suite aux résultats obtenus, une structure cellule solaire a été crûe sur un substrat d'InP recyclé afin de tester la méthode optimale obtenue, consistant en un nettoyage

$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 50) pendant 5 min puis un nettoyage $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1) pendant 3 min suivis d'un traitement UVox pendant 1 min. Comme tous les tests de collage-soulèvement ont été réalisés sur des substrats non dopés, une couche de contact d'InGaAs p+ a été insérée entre le substrat et la structure cellule (Figure 5.15.a). La caractéristique J-V de la cellule épitaxiée sur substrat recyclé ainsi qu'une image de la surface de la cellule après fabrication sont présentées sur la Figure 5.15.

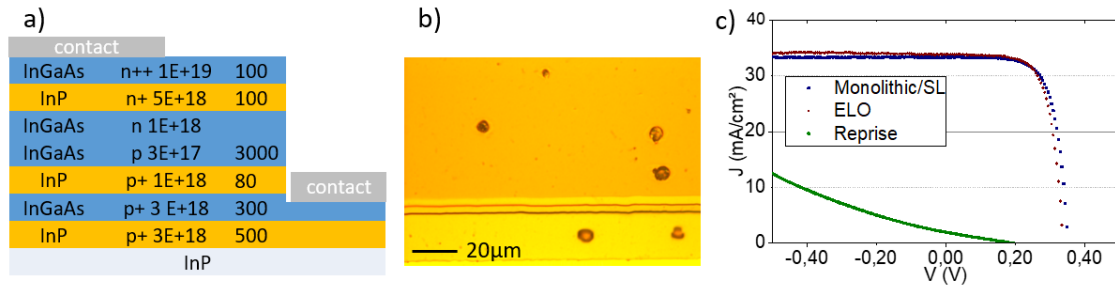


FIGURE 5.15 – a) Schéma de la structure cellulaire utilisée pour le test de reprise de croissance sur un substrat recyclé selon la méthode optimale, b) caractéristique J-V sous éclairage d'une cellule monolithique, d'une cellule fabriquée via le procédé ELO et d'une cellule crüe sur un substrat recyclé et c) image par microscopie optique des défauts visibles après les étapes de gravure chimique de la cellule réalisée sur un substrat recyclé.

La caractéristique J-V sous éclairage AM1.5D de la cellule solaire fabriquée sur un substrat recyclé montre la présence d'un court-circuit important au niveau de la jonction. Les performances de cette cellule sont donc beaucoup plus basses que celles des autres cellules InGaAs réalisées au cours de ce projet. Cependant, la cellule épitaxiée sur un substrat recyclé semble bien avoir un effet photovoltaïque, montrant ainsi que le matériau n'est pas entièrement défectueux.

L'observation au microscope optique de la surface des cellules crües sur le substrat recyclé révèle la présence de défauts qui sont apparus lors des différentes étapes de gravure chimique du procédé de fabrication (gravures des couches contact et d'isolation). La densité de défauts est évaluée à 122.10^3 cm^{-2} , c'est à dire 3 fois plus élevée que celle obtenue après reprise de croissance avec ce même traitement (Figure 5.13). Ces défauts sont certainement dûs à des contaminations de surface car leur position est aléatoire et principalement concentrée sur les bords de l'échantillon. Il est à noter qu'un seul essai de croissance d'une cellule solaire sur un substrat recyclé a été réalisé et que le travail d'optimisation demande donc encore à être poursuivi.

Il est possible que l'ajout de la gravure $\text{HCl} : \text{H}_3\text{PO}_4$ avec une couche de protection d'InGaAs ou une couche d'InAlAs permettent de supprimer une partie de ces défauts. Il est aussi possible que la gravure de l'InP ne soit pas assez profonde

et que certains défauts soient encore présents. On pourrait alors ajouter une étape de préparation de surface avec une solution $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1 :1) pour éliminer un peu plus d'InP. Il se pourrait aussi que les étapes de rinçage-séchage puissent être optimisées en utilisant par exemple un séchage avec une tournette sous jet d'azote [Regreny 1997].

Ce résultat montre bien que la préparation des surfaces pour la reprise d'épitaxie reste complexe et nécessite un développement important de savoir-faire.

5.9 Conclusion

Lors de la sous-gravure de la couche sacrificielle (constituée d'un super-réseau AlAs/InAlAs LM) des structures épitaxiées sur un substrat d'InP, un dépôt de résidus, similaire à celui résultant de la gravure des composés arséniés en accord de maille sur GaAs, a été observé sur les substrats d'InP. Ce dépôt a été associé à des particules, soit d'arsenic, soit d'indium (ainsi que les oxydes et les composés associés), qui pourraient provenir de la gravure de la couche d'AlAs et/ou de la couche d'InAlAs dans la solution HF. Les différentes briques technologiques nécessaires à la « remise en état » de la surface du substrat ont été développées, en particulier la gravure des résidus par une solution $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 :1 :50) puis la gravure des couches supérieures d'InP par une solution $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (5 :1 :1). La rugosité de surface obtenue après ce traitement est comparable à celle de substrats industriels epi-ready. La re-croissance de structure comprenant un puits quantique InAsP confirme ces résultats avec des performances proches de celles obtenues sur un substrat epi-ready. Un procédé, ne nécessitant pas de polissage chimique et de couches de protection, a donc été mis au point. De nombreux défauts sont cependant encore présents. Ils pourraient certainement être supprimés en améliorant le procédé de nettoyage et/ou en ajoutant une couche de protection d'InGaAs dans la structure. Ces défauts impactent fortement les performances des cellules solaires fabriquées sur un substrat d'InP recyclé.

Il est cependant important de noter qu'une surface de très bonne qualité est obtenue sur la membrane après nettoyage, ce qui ouvre la porte à différentes techniques de collage pour reporter les sous-cellules de la filière InP, en-dessous de sous-cellules de la filière GaAs.

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était la réalisation de cellules solaires InGaAs à petit gap via le procédé d'épitaxial lift-off. Pour atteindre cet objectif plusieurs briques technologiques ont été développées.

La première brique technologique validée lors de ce projet a été le développement d'une couche sacrificielle basée sur un super-réseau AlAs/InAlAs contraint sur InP. Une étude approfondie de la relaxation d'un tel super-réseau a mis en lumière l'importance de la gestion de l'épaisseur des alternances AlAs/InAlAs et de sa température de croissance. Nous avons aussi montré que l'incorporation d'une fraction de monocouche d'InAs au-dessus de la couche d'AlAs permet de réduire notablement la densité de défauts structuraux dans le super-réseau. Après optimisation du design du super-réseau et des conditions de croissance, nous avons pu obtenir des épaisseurs de couches sacrificielles allant de 6,5 nm à 9 nm avec une composition moyenne en aluminium voisine de 80-85 %, avec une densité de défauts structuraux compatible avec la réalisation des structures actives d'une cellule solaire. La fabrication de cellules solaires InGaAs à l'état de l'art a en effet été possible au-dessus d'un tel super-réseau.

Les paramètres principaux influençant la vitesse de sous-gravure sans l'application de courbure extérieure ont ensuite été identifiés comme étant la composition globale en aluminium et l'épaisseur totale du super-réseau. Il a aussi été remarqué que le dopage de type p du super-réseau permet une accélération de la sous-gravure. Des vitesses de sous-gravure comprises entre 1,5 et 2 mm/h ont été obtenues dans une solution HF 40% vol. à température ambiante et de 2 à 3 mm/h dans une solution HF 20% vol. portée à 60 °C. Ces vitesses de sous-gravure sont satisfaisantes et devraient être augmentées en appliquant une courbure aux couches actives à l'aide d'un système dédié. Il a aussi été observé une forte différence de vitesse de sous-gravure entre les couches simples d'AlAs crûes sur InP et celles crûes sur GaAs. Il a été démontré que ce résultat provient à la fois d'un mécanisme diffusionnel et d'un mécanisme réactionnel. La contrainte interne de la couche sacrificielle serait à l'origine de l'accélération du mécanisme réactionnel. La présence d'une contrainte dans les couches supérieures à la couche sacrificielle favorisait la diffusion des espèces

vers le front de gravure. Ces résultats ouvrent ainsi des pistes intéressantes pour le développement du procédé ELO aussi bien sur InP que sur GaAs.

La deuxième brique technologique développée au cours de ce projet concerne le report et le soulèvement de couches minces cristallines d'alliages semi-conducteurs III-V. Pour ce faire, deux techniques ont été étudiées. La première a été l'utilisation d'un collage par transition de phase liquide et la seconde un collage par thermocompression. La technique par transition de phase liquide de l'alliage Ni-Sn, qui n'a jamais été utilisée pour le procédé ELO, a montré des résultats prometteurs mais nécessitent une meilleure gestion des contraintes par l'utilisation de superstrats plus adaptés. La technique par thermocompression or-or a été entièrement validée et des résultats similaires à ceux de la littérature ont pu être obtenus. Cette technique a permis le soulèvement et la fabrication de cellules solaires InGaAs en couches minces cristallines. Cependant, l'absence d'un montage dédié à l'application d'une courbure sur la membrane active lors du soulèvement a limité la taille des membranes soulevées à des surfaces de 8x8 mm². Il a aussi été démontré qu'une étape de pré-isolation des cellules solaires permettait d'accélérer la sous-gravure mais ne permettait pas de s'affranchir de la problématique de la taille des membranes détachées.

Les cellules solaires InGaAs fabriquées en couches minces cristallines via le procédé ELO présentent des performances proches des cellules monolithiques épitaxiées sur un substrat d'InP. La première mesure sous-concentration de cellules InGaAs réalisées via le procédé ELO a aussi été réalisée au cours de ce projet. Le comportement des cellules en couches minces cristallines est meilleur que celui des cellules monolithiques grâce à la proximité du contact face arrière et à l'effet miroir de ce dernier. Ce résultat prouve que les cellules solaires en couches minces cristallines réalisées via le procédé ELO pourraient améliorer les performances des cellules solaires multi-jonctions sous concentration en plus de permettre le recyclage du substrat. Ce résultat ouvre donc la porte au procédé ELO pour reporter les sous-cellules petit gap fabriquées sur un substrat d'InP sous les sous-cellules grand gap fabriquées sur un substrat de GaAs.

La dernière brique technologique étudiée a été le développement d'un procédé de recyclage du substrat d'InP après soulèvement. L'étude du dépôt présent à la surface du substrat après soulèvement a permis d'avancer que les particules le composant sont à base d'arsenic et/ou d'indium. Différents composés issus de ces deux éléments sont possiblement présents (oxydes d'indium et d'arsenic et InAs). Un procédé composé de 2 étapes de gravures chimiques basées sur des solutions d'hydroxyde d'ammoniac et d'acide sulfurique a permis de retrouver localement une surface de très bonne qualité. De nombreux défauts sont cependant encore présents, limitant ainsi la performance des cellules solaires fabriquées sur substrats recyclés. Ces défauts pourraient probablement être éliminés par une amélioration du procédé de

nettoyage, notamment de la manipulation des échantillons, et/ou par l'ajout d'une couche de protection d'InGaAs. Un résultat important obtenu après ce développement est l'obtention de surfaces de couches minces III-V cristallines de très bonne qualité avec des rugosités de l'ordre de la monocouche atomique.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse ont donc permis de valider des briques de base essentielles et ouvrent de nouvelles perspectives. La suite logique de ce projet serait la fabrication de cellules multi-jonctions entièrement réalisées via le procédé ELO, en associant des sous-cellules issues de la filière GaAs avec celles issues de la filière InP. La fabrication de telles cellules nécessite cependant un développement important, notamment pour ce qui concerne l'épitaxie. Il est en effet nécessaire de réaliser la croissance et le dopage sur un substrat d'InP, d'un alliage III-V quaternaire (InGaAsP ou AlInGaAs) avec un gap voisin de 1 eV. Il est aussi nécessaire de réaliser une jonction tunnel transparente aux rayonnements dont l'énergie est inférieure à 1 eV. Ces développements ont déjà été réalisés dans d'autres laboratoires mais nécessitent tout de même un travail relativement important.

Il sera cependant nécessaire d'optimiser la procédure de reprise d'épitaxie par l'ajout d'une couche de protection d'InGaAs et par l'amélioration des procédés de rinçage/séchage. L'optimisation de cette procédure permettrait de valider totalement la fabrication de composants réalisés via le procédé d'épitaxial lift-off sur substrats d'InP.

Un autre développement important serait de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu dans le processus de sous-gravure. Il serait ainsi utile de pouvoir décorréler les mécanismes diffusionnels de ceux associés à la contrainte interne des couches sacrificielles. Le développement d'un modèle théorique prenant en compte les différents paramètres impactant la vitesse de sous-gravure pourrait aussi être pertinent.

Enfin, il faut mentionner que le procédé ELO peut être adapté à la fabrication de composants autres que les cellules solaires. En effet, les alliages III-V en accord de maille sur InP ont de nombreuses applications, telles que les imageurs infrarouge, les composants pour les télécommunications ou bien la fabrication de transducteurs à des longueurs d'ondes plus élevées que celles utilisées actuellement. L'importance du prix du substrat étant moins primordiale pour ces composants optoélectroniques, l'intérêt majeur serait d'améliorer les performances par l'utilisation d'un miroir en face arrière du composant. On peut en effet s'attendre à observer des phénomènes similaires à ce qui a été observé sur les cellules solaires via le confinement optique.

Annexe A

Procédé de fabrication général des cellules solaires

A.1 Caractérisation de la croissance

Afin de réaliser les structures des cellules solaires il est important de maîtriser le dopage ainsi que l'épaisseur des couches utilisées. Pour se faire deux techniques ont été principalement utilisées.

Dopage, mesure ECV La technique ECV (Electrochemical Capacitance Voltage) permet une mesure du profil de dopage actif d'une structure composée de matériaux semiconducteurs. La technique utilise un contact Schottky électrolyte-semiconducteur pour créer une zone de déplétion qui se comporte comme une capacité. La mesure de cette capacité permet de remonter au niveau de dopage de la couche et à la densité de défauts électriquement actifs. Le profilage en profondeur de la structure est réalisé par gravure électrochimique du semiconducteur entre chaque mesure de capacité.

Épaisseur, MEB Les épaisseurs des couches ont été mesurées par la microscopie électronique à balayage en utilisant le capteur d'électrons primaires qui est plus sensible aux différences de compositions des couches.

A.1.1 Procédé de fabrication

Les trois étapes principales de fabrication des cellules solaires sont le dépôt de contacts (sous forme de grille en face avant, sur toute la surface en face arrière), l'isolation des cellules solaires et la gravure de la couche contact.

La fabrication de cellules solaires monolithiques sur substrat conducteur est bien connue et maîtrisée.

La première étape consiste au dépôt du contact de base qui est pris en face arrière du substrat d'InP fortement dopé p par un dépôt métallique Ti/Au (25/250 nm).

La seconde étape consiste au dépôt du contact émetteur sous forme de grille, on réalise donc une étape de photolithographie puis un dépôt Ni/Ge/Au/Ni/Au (43/30/87/ 30/300 nm).

Ensuite les cellule sont isolées en utilisant une scie diamantée, la profondeur des tranchées d'isolation est d'environ 30 μm .

Finalement la couche contact est gravée en utilisant une solution chimique sélective qui va gravée la couche contact de la cellule sans attaquer la couche fenêtre. Cette étape a nécessité un développement spécifique pour la fabrication de cellules InGaAs.

A.1.1.1 Gravure de la couche contact

La couche contact généralement utilisée pour les cellules solaires III-V multi-jonctions est réalisée en (In)GaAs avec seulement 1% d'indium ou GaAs fortement dopé n car les cellules sont fabriquées sur un substrat de GaAs ou de Ge. Pour graver cette couche la solution de gravure généralement utilisée est à base d'ammoniac dilué et de peroxide d'hydrogène. La solution chimique utilisée au LN2 afin de graver ce type de couche est donc $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (9 :9 :240) qui grave à une vitesse d'environ 400 nm/min.

Cependant cette solution ne permet pas la gravure d'InGaAs en accord de maille sur InP. Il a donc fallu développer une autre solution de gravure. Cette solution doit donc permettre une gravure assez rapide de l'InGaAs (quelques centaines de nm par minute) sans attaquer les métaux composant la grille de contact face avant et notamment le Ge qui est très sensible aux différentes solutions chimiques.

Trois solutions différentes ont été testées pour graver la couche InGaAs et tester sur des couches InGaAs dopé n à 1.10^{19} métallisées afin de tester la tenue des métaux à la gravure. Les solutions utilisées sont à base de :

- Acide phosphorique
- Ammoniac
- Acide citrique

L'ajout de peroxyde d'hydrogène est généralement nécessaire pour pouvoir réaliser la gravure de l'InGaAs. La gravure de couches InGaAs par des solutions à base d'acide citrique et d'acide phosphorique a déjà été étudiée [Clawson 2001]. En se basant sur ces études, plusieurs proportions d'acide ont été testées afin d'obtenir

une vitesse de gravure aux alentours de 300-400 nm/min. La vitesse de gravure a été mesurée en masquant certaines zones de l'échantillon avec une résine résistante aux acides. Les résultats sont présentés dans le Tableau A.1.

Solution	Proportion	V_g (nm/min)	Gravure métal
$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 1 : 38	162	pas visible
$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 8 : 40	471	pas visible
$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 8 : 60	355	pas visible
AC : H_2O_2	1 : 2	25	lift-off finger après 1min
$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	2 : 1 : 20	0	pas visible
$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$	2 : 1 : 5	85	lift-off finger après 2min

Tableau A.1 – Vitesse de gravure de l'InGaAs dopé n à $1.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour différentes solutions de gravure et impact de ces solutions sur l'empilement métallique Ni/Ge/Au/Ni/Au

Il semblerait que plus la concentration en H_2O_2 est élevée plus la solution attaque l'empilement métallique, sûrement par une gravure de la couche de Ge. La solution choisie est $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 8 : 60) car elle permet de graver la couche contact tout en gardant un bon contrôle sur la cinétique de gravure.

A.1.2 Caractérisation des cellules solaires

Les cellules solaires sont caractérisées électriquement en réalisant la mesure de la courbe densité de courant tension (J-V) sous obscurité, sous une illumination de 1 soleil et sous concentration. Ces 3 mesures permettent de tirer différentes informations sur la qualité des matériaux utilisés et sur le procédé de fabrication.

A.1.2.1 Simulateur solaire

Le simulateur solaire utilisé durant ce projet est un montage maison. Les cellules sont contactées en utilisant des pointes pour la grille face avant et un plateau métallique pour le contact face arrière (pour les cellules monolithiques). Le contact face arrière est aussi réalisé avec des pointes sur le substrat métallisé pour les cellules ELO. Le courant de court-circuit est calculé en prenant en contact l'ombrage de la grille métallique. L'éclairement est réalisé par une lampe Newport Oriel Sol1A avec un filtre AM1.5D. La puissance de la lampe est réglée en utilisant une cellule de référence InGaAs étalonnée sur un simulateur homologué. La température de la cellule est régulée à 25 °C.

A.1.2.2 Mesure sous concentration

La mesure sous-concentration est réalisée par un flash tester maison. L'éclairement est réalisé par une lampe flash avec un spectre direct. Le contact est réalisé de la même façon que pour la mesure 1 soleil. La température de la cellule est réglée à 22 °C. La concentration réelle est calculée en divisant le courant de court-circuit obtenu par le courant de court-circuit à 1 soleil.

Annexe B

Procédés détaillés de fabrication des différents types de cellules solaires

Cette annexe détaille chaque étape de fabrication des trois types de cellules solaires réalisées durant ce projet :

- Les cellules InGaAs homo-jonctions monolithiques épitaxiées au-dessus d'un super-réseau AlAs/InAlAs par MBE
- Les cellules InGaAs homo-jonctions réalisées via le procédé ELO (Croissance MBE)
- Les cellules InP/InGaAs hétéro-jonctions épitaxiées par MOCVD

B.1 Procédé détaillé de fabrication des cellules monolithiques MBE

Cette structure comprend une couche sacrificielle composée d'un SL AlAs/InAlAs 3x1,5/2x1 nm crû au-dessus d'un substrat InP dopé p+. Cette structure plus standard suit un procédé de fabrication très similaire à celui utilisé pour les cellules GaAs ou même triple jonction. La seule différence réside dans la gravure de la couche contact.

InGaAs	n+ 1E+19	300	Contact
InP	n+ 5E+18	40	Fenêtre
InGaAs	n 1E+18	100	Émetteur
InGaAs	p 3E+17	1000	Base
InP	p+ 1,09E+18	500	BSF
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
SL	p++ 8E+18	6,5	Sacrificielle
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
InP	p++ 8E+18	300	Buffer
InP	p++ 8E+18		Substrat

Contact base

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min

InGaAs	n+ 1E+19	300	Contact
InP	n+ 5E+18	40	Fenêtre
InGaAs	n 1E+18	100	Émetteur
InGaAs	p 3E+17	1000	Base
InP	p+ 1,09E+18	500	BSF
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
SL	p++ 8E+18	6,5	Sacrificielle
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
InP	p++ 8E+18	300	Buffer
InP	p++ 8E+18		Substrat
Contact			

- Étalement Shipley protection face avant 4000 rpm pendant 30 s
- Désoxydation pendant 30 s
- Évaporation face arrière canon à électrons Ti/Au (25/250 nm)
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Contact face avant

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement LOR5A 3000 rpm pendant 30 s
- Recuit 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 105 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
- Désoxydation pendant 30 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Évaporation canon à électrons Ni/Ge/Au/Ni/Au (43/30/87/30/300 nm)
- Soulèvement (lift-off) Remover 1165 à 80 °C pendant 1 h
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Contact			
InGaAs	n+ 1E+19	300	Contact
InP	n+ 5E+18	40	Fenêtre
InGaAs	n 1E+18	100	Émetteur
InGaAs	p 3E+17	1000	Base
InP	p+ 1,09E+18	500	BSF
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
SL	p++ 8E+18	6,5	Sacrificielle
InAlAs	p++ 8E+18	40	Buffer
InP	p++ 8E+18	300	Buffer
InP	p++ 8E+18		Substrat
Contact			

Isolation cellule

- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement Shipley protection face arrière 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Étalement Shipley protection face avant 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit étuve 110 °C pendant 5 min
- Découpe scie diamantée (lame 40 µm vitesse 2 mm/s)
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Gravure couche contact

- Plasma O₂ 150 W pendant 5 min
- Gravure H₃PO₄ :H₂O₂ :H₂O (1 :8 :60) pendant 90 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Contact				
InGaAs	n	5E+18	40	Fenêtre
InP	n	1E+18	100	Émetteur
InGaAs	n	1E+18	100	Base
InGaAs	p	3E+17	1000	BSF
InP	p	1,09E+18	500	Buffer
InAlAs	p	8E+18	40	Sacrificielle
SL	p	8E+18	6,5	Buffer
InAlAs	p	8E+18	40	Buffer
InP	p	8E+18	300	Substrat
InP	p	8E+18		Contact

B.2 Procédé détaillé de fabrication des cellules ELO

Cette structure est crûe de façon inversée, c'est à dire que la couche contact face arrière se retrouve en face avant après épitaxie. La fabrication requiert deux étapes supplémentaires, le collage et le détachement. L'isolation ne pouvant être effectuée par scie diamantée elle est réalisée par voie humide.

InP	Substrat		
InP	300	ni	Buffer
InAlAs	50	ni	Buffer
SL	6,5	ni	Sacrificielle
InAlAs	50	ni	Buffer
InP	300	n+ 5*18	Protection
InGaAs	300	n++ 1*19	Contact
InP	40	n+ 5*18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1*18	Base
InGaAs	1000	p 3*17	Émetteur
InP	100	p+ 1*18	BSF
InGaAs	200	p++ 1*19	Contact

Collage sur polyimide

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Désoxydation pendant 30 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Évaporation canon à électrons Cr/Pt/Au (25/10/250 nm) sur III-V et polyimide
- Collage 180 °C, 4 MPa pendant 45 min

InP	Substrat		
InP	300	ni	Buffer
InAlAs	50	ni	Buffer
SL	6,5	ni	Sacrificielle
InAlAs	50	ni	Buffer
InP	300	n+ 5*18	Protection
InGaAs	300	n++ 1*19	Contact
InP	40	n+ 5*18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1*18	Base
InGaAs	1000	p 3*17	Émetteur
InP	100	p+ 1*18	BSF
InGaAs	200	p++ 1*19	Contact
Metal (bonding)			
Kapton (25µm)			

Détachement et report sur *template* Si

- Collage face arrière polyimide sur support teflon courbé Black Wax 1 min, 125 °C
- Détachement HF 40 % vol., 21 °C, 200 rpm pendant environ 3 h pour 8x8 mm²
- Détachement support teflon chlorobenzène pendant 15 min
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Séchage plaque chauffante
- Collage support Si 400 µm *Kapton tape*

InP	300	n+ 5*18	Protection
InGaAs	300	n++ 1*19	Contact
InP	40	n+ 5*18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1*18	Base
InGaAs	1000	p 3*17	Émetteur
InP	100	p+ 1*18	BSF
InGaAs	200	p++ 1*19	Contact
Metal (bonding)			
Kapton (25µm)			
Si			

Nettoyage et gravure couche protection

- Gravure NH₄OH :H₂O₂ :H₂O (1 :5 :50) pendant 5 min
- HCl :H₂O (1 :3) pendant 30 s
- Rinçage H₂O puis IPA 5 min
- Séchage plaque chauffante

Contact face avant

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Séchage plaque chauffante
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement LOR5A 3000 rpm pendant 30 s
- Recuit 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 105 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
- Désoxydation pendant 30 s
- Évaporation canon à électrons Ni/Ge/Au/Ni/Au (43/30/87/30/300 nm)
- Soulèvement (lift-off) Remover 1165 à 80 °C pendant 1 h
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Séchage plaque chauffante

Contact			
InGaAs	300	n++ 1 ^e 19	Contact
InP	40	n+ 5 ^e 18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1 ^e 18	Base
InGaAs	1000	p 3 ^e 17	Émetteur
InP	100	p+ 1 ^e 18	BSF
InGaAs	200	p++ 1 ^e 19	Contact
Metal (bonding)			
Kapton (25µm)			
Si			

Gravure couche contact

- Plasma O₂ 150 W pendant 5 min
- Gravure H₃PO₄ :H₂O₂ :H₂O (1 :8 :60) pendant 90 s
- Rinçage H₂O puis IPA 5 min
- Séchage plaque chauffante

Contact			
InGaAs	300	n++ 1 ^e 19	Contact
InP	40	n+ 5 ^e 18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1 ^e 18	Base
InGaAs	1000	p 3 ^e 17	Émetteur
InP	100	p+ 1 ^e 18	BSF
InGaAs	200	p++ 1 ^e 19	Contact
Metal (bonding)			
Kapton (25µm)			
Si			

Isolation cellule

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s

Contact			
InGaAs	300	n++ 1 ^e 19	Contact
InP	40	n+ 5 ^e 18	Fenêtre
InGaAs	100	n 1 ^e 18	Base
InGaAs	1000	p 3 ^e 17	Émetteur
InP	100	p+ 1 ^e 18	BSF
InGaAs	200	p++ 1 ^e 19	Contact
Metal (bonding)			
Kapton (25µm)			
Si			

- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 60 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Recuit *hard bake* 110 °C pendant 3 min
- Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
- Désoxydation pendant 30 s
- Gravure HCl :H₂O (1 :3) pendant 10 s
- Gravure H₃PO₄ :H₂O₂ (1 :1) pendant 45 s
- Plasma O₂ 150 W pendant 5 min
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Séchage plaque chauffante

B.3 Procédé détaillé de fabrication des cellules monolithiques MOCVD

Le procédé de fabrication pour réaliser les cellules monolithiques par MOCVD vise à prendre le contact face arrière sur la couche InGaAs TJ clad car la jonction tunnel située en-dessous ne fonctionne pas correctement. Il est alors impossible d'aller chercher le contact sur le substrat InP dopé n.

InGaAs	n++ 1E+19	100	Contact
InGaAs	n+ 5E+18	300	
InP	n+ 5E+18	300	Fenêtre
InP	n+ 1E+18	100	Émetteur
InGaAs	p 6E+17	3000	Base
InP	p+ 1,09E+18	80	BSF
InGaAs	p++ 4,8E+18	300	TJ clad
InGaAs	p++ 4,8E+18	100	TJ
InP	n++ 1E+19	200	TJ
InP	n+ 2,2E+18	1000	TJ clad
InGaAs	n+ 2E+18	300	Buffer
InP	n+ 2,2E+18	100	Buffer
InP			

Contact face avant

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement LOR5A 3000 rpm pendant 30 s
- Recuit 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 105 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
- Désoxydation pendant 30 s
- Évaporation canon à électrons Ni/Ge/Au/Ni/Au (43/30/87/30/300 nm)
- Soulèvement (lift-off) Remover 1165 à 80 °C pendant 1 h
- Nettoyage aux solvants
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Contact			
InGaAs	n++ 1E+19	100	Contact
InGaAs	n+ 5E+18	300	
InP	n+ 5E+18	300	Fenêtre
InP	n+ 1E+18	100	Émetteur
InGaAs	p 6E+17	3000	Base
InP	p+ 1,09E+18	80	BSF
InGaAs	p++ 4,8E+18	300	TJ clad
InGaAs	p++ 4,8E+18	100	TJ
InP	n++ 1E+19	200	TJ
InP	n+ 2,2E+18	1000	TJ clad
InGaAs	n+ 2E+18	300	Buffer
InP	n+ 2,2E+18	100	Buffer
InP			

Gravure couche contact

- Plasma O₂ 150 W pendant 5 min
- Gravure H₃PO₄ :H₂O₂ :H₂O (1 :8 :60) pendant 90 s

Isolation cellule

- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 60 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Recuit *hard bake* 110 °C pendant 3 min
- Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
- Désoxydation pendant 30 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Gravure HCl :H₂O (1 :3) pendant 10 s
- Gravure H₃PO₄ :H₂O₂ (1 :1) pendant 120 s
- Gravure HCl :H₂O (1 :3) pendant 10 s
- Rinçage H₂O et séchage N₂
- Plasma O₂ 150 W pendant 5 min
- Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
- Rinçage H₂O et séchage N₂

Contact		
InGaAs	n++ 1E+19	100
InGaAs	n+ 5E+18	300
InP	n+ 5E+18	300
InP	n+ 1E+18	100
InGaAs	p 6E+17	3000
InP	p+ 1,09E+18	80
InGaAs	p++ 4,8E+18	300 TJ clad
InGaAs	p++ 4,8E+18	100 TJ
InP	n++ 1E+19	200 TJ
InP	n+ 2,2E+18	1000 TJ clad
InGaAs	n+ 2E+18	300 Buffer
InP	n+ 2,2E+18	100 Buffer
InP		

Contact base

- Déshydratation plaque chauffante 150 °C pendant 5 min
- Étalement LOR5A 3000 rpm pendant 30 s
- Recuit 150 °C pendant 5 min
- Étalement AZ1512 4000 rpm pendant 30 s
- Recuit 110 °C pendant 1 min
- Exposition 15 (mW/cm²) pendant 6 s
- Développement MF319 à température ambiante pendant 105 s

Contact		
InGaAs	n++ 1E+19	100
InGaAs	n+ 5E+18	300
InP	n+ 5E+18	300
InP	n+ 1E+18	100
InGaAs	p 6E+17	3000
InP	p+ 1,09E+18	80
InGaAs	p++ 4,8E+18	300 TJ clad
InGaAs	p++ 4,8E+18	100 TJ
InP	n++ 1E+19	200 TJ
InP	n+ 2,2E+18	1000 TJ clad
InGaAs	n+ 2E+18	300 Buffer
InP	n+ 2,2E+18	100 Buffer
InP		

-
- Rinçage H₂O et séchage N₂
 - Plasma O₂ 100 W pendant 1 min
 - Désoxydation pendant 30 s
 - Rinçage H₂O et séchage N₂
 - Évaporation canon à électrons Ti/Au (40/250 nm)
 - Soulèvement (lift-off) Remover 1165 à 80 °C pendant 1 h
 - Nettoyage aux solvants (Acétone pendant 5 min, Isopropanol pendant 5 min)
 - Rinçage H₂O et séchage N₂

Annexe C

Test de pré-découpage

Le premier test pour réaliser un masque auto-aligné utilisait l'ajout d'une couche de Cr de 100 nm au-dessus de la couche d'or. Cette couche de Cr devant être retirée par la suite en utilisant la solution chimique commerciale appelée Cr etch. La gravure est ensuite réalisée dans un réacteur ICP avec comme recette BCl_2/Cl_3 10/45 sccm, 4 mT pendant 2 min. Les résultats de cette gravure et du test de retrait du masque de Cr sont présentés dans la figure C.1.

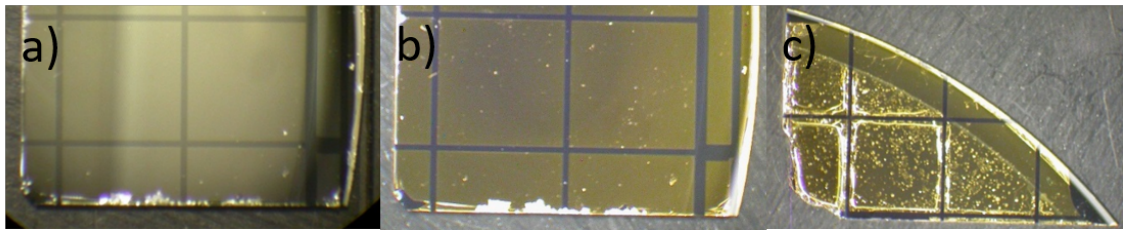


FIGURE C.1 – Échantillons d'InP utilisés pour les tests de pré-isolation avec une couche de protection de Cr a) juste après dépôt b) après gravure BCl_2/Cl_3 10/45 sccm, 4 mT pendant 2 min et c) après gravure Cr etch pendant 1 min.

Comme on peut le voir sur la figure C.1b la gravure plasma a attaqué le Cr pour révéler une partie de l'or. De plus lorsqu'on utilise la solution Cr etch pendant 1 min pour retirer les résidus de Cr le dépôt métallique semble abimé. Cet endommagement pourrait provenir de la sous-gravure de la couche de Cr ou bien de l'attaque de l'InP présent dans la structure. En effet la solution Cr etch possède de l'acide perchlorique qui pourrait avoir un effet similaire à l'acide chlorhydrique. Suite à ces résultats peu encourageants cette option a été abandonnée.

Le second test n'utilisait aucune couche de protection au-dessus de la couche d'or. L'idée était de vérifier la résistance de l'or à la gravure RIE utilisant le plasma CH_4/H_2 10/20 sccm, 30mT, 120W pendant 45 min. Un temps de gravure aussi long est nécessaire pour isoler la structure cellule solaire complète. Les résultats obtenus avec cette gravure sont présentés dans la figure C.2.

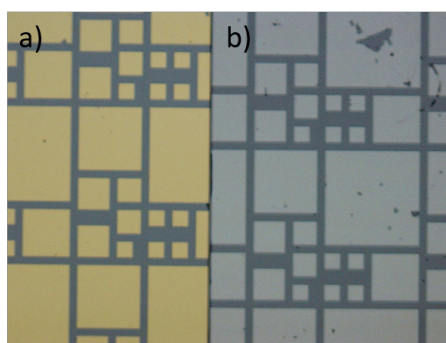


FIGURE C.2 – Échantillons d'InP utilisés pour les tests de pré-isolation sans couche de protection a) juste après dépôt b) après gravure CH_4/H_2 10/20 sccm, 30mT, 120W pendant 45 min .

Comme le montre l'image obtenue après gravure, les 250nm d'or ont été gravés par le plasma. L'or ne peut donc pas servir de masque pour la gravure.

Le dernier test réalisé a été d'utiliser le plasma BCl_2/Cl_3 en lieu et place du plasma CH_4/H_2 en utilisant la couche de protection d'oxyde de silicium présentée dans le corps du texte. Ce test a été réalisé car les vitesses de gravure des composés III-V sont plus élevées dans le plasma BCl_2/Cl_3 (500 nm/min pour l'InGaAs et 160 nm/min pour l'InP) que celles obtenues dans le plasma CH_4/H_2 (30 nm/min pour l'InGaAs et 50 nm/min pour l'InP). Ces plus grandes vitesses permettraient de fortement diminuer le temps nécessaire pour la pré-isolation. Cependant le plasma BCl_2/Cl_3 grave la couche de protection d'oxyde de silicium à une vitesse de 80 nm/min. Il faudrait alors déposer une couche de protection d'une épaisseur de 1200 nm. Il est difficile de déposer une telle épaisseur de SiO_2 sans entraîner la formation de cracks ou le détachement de cette couche à cause de contraintes internes et de contraintes thermiques dues à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le SiO_2 et la structure III-V.

Annexe D

Caractérisation des structures ELO

La Figure D.1 montre les performances des cellules ainsi que les caractérisations des 2 structures utilisées pour réaliser les cellules InGaAs pour le procédé ELO.

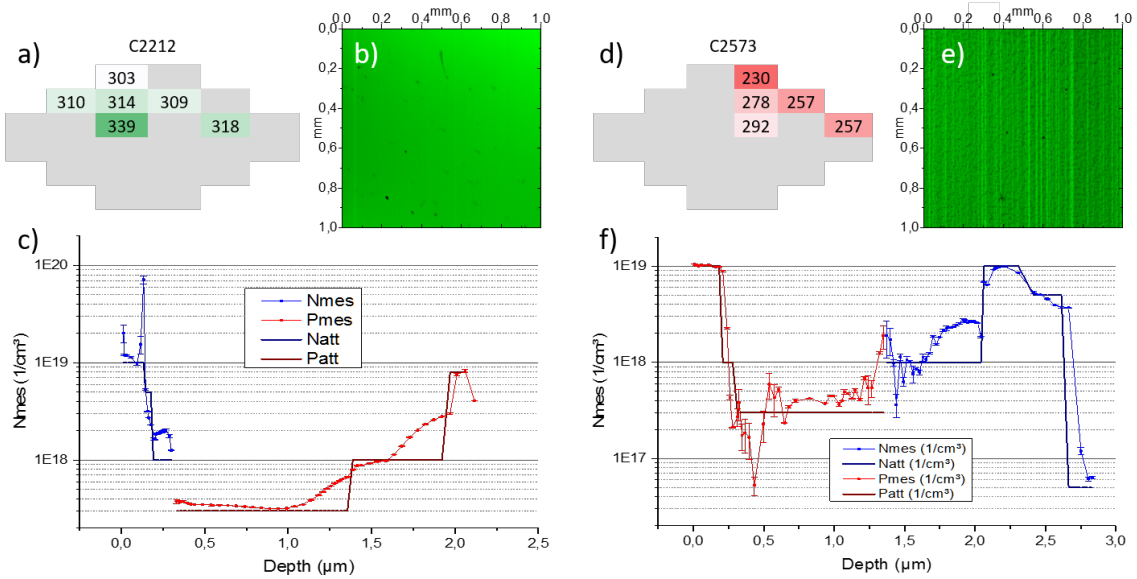


FIGURE D.1 – Caractérisation de la structure C2212 : a) cartographie du V_{OC} obtenue sur les cellules fabriquées par ELO b) cartographie PL $1 \times 1 \text{ mm}^2$ réalisée sur la structure après épitaxie et c) mesure ECV du dopage réalisée sur une structure monolithique fabriquée dans le même run d'épitaxie.

Caractérisation de la structure C2573 d) cartographie du V_{OC} obtenu sur les cellules fabriquées par ELO e) cartographie PL $1 \times 1 \text{ mm}^2$ réalisée sur la structure après épitaxie et f) mesure ECV du dopage réalisée sur cette structure

Les dopages semblent correspondre aux valeurs attendues pour les deux structures. On peut remarquer la présence de fluctuations d'intensité sur la cartographie PL de la structure C2573 qui ne sont pas visibles sur celle de la structure C2212. Ces fluctuations pourraient montrer la présence d'une inhomogénéité durant la croissance de la structure C2573. L'origine de cette inhomogénéité est cependant difficile

à déterminer. Il pourrait s'agir d'une séparation de phase dans l'InGaAs ou l'InAlAs ou bien d'une mauvaise gestion de la température durant la croissance de la couche sacrificielle. Une descente trop brusque ou une remontée trop rapide pourrait en effet rendre plus difficile la lecture de la température en direct.

Bibliographie

- [Aberle 2011] Aberle, A. G., Zhang, W. et Hoex, B. (2011). Advanced loss analysis method for silicon wafer solar cells. *Energy Procedia*, volume 8, p. 244–249.
- [Adachi 1981] Adachi, S. (1981). Chemical Etching Characteristics of (001)InP. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 128, numéro 6, p. 1342.
- [Aiken 2000] Aiken, D. (2000). High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volume 64, p. 393–404.
- [Algora 2016] Algora, C. et Rey-stolle, I. (2016). *Handbook of Concentrator Photovoltaic Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, 772 p.
- [Antonovskaya 1961] Antonovskaya, E. I. et Vil'lk, Y. N. (1961). Corrosion of copper and its alloys in hydrofluoric acid. *Thimicheskaya Pronyshlennosts*, volume 6, p. 61–62.
- [Araújo 1994] Araújo, G. L. et Martí, A. (1994). Absolute limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volume 33, numéro 2, p. 213–240.
- [Aspnes 1983] Aspnes, D. E. et Studna, A. A. (1983). Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Physical Review B*, volume 27, numéro 2, p. 985–1009.
- [AZoM 2013] AZoM (2013). Indium Phosphide (InP) Semiconductors. www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8364.
- [Bacher 1997] Bacher, K., Massie, S. et Seaford, M. (1997). Molecular beam epitaxy of strain-compensated InGaAs/GaAsP quantum-well intersubband photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, volume 175-176, numéro 2, p. 977–982.
- [Bailey 1993] Bailey, S., Wilt, D., DeAngelo, F. et Clark, E. (1993). Preferentially etched epitaxial liftoff of indium phosphide. Dans *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. IEEE, p. 783–785.

- [Bauhuis 2004] Bauhuis, G., Schermer, J., Mulder, P., Voncken, M. et Larsen, P. (2004). Thin film GaAs solar cells with increased quantum efficiency due to light reflection. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volume 83, numéro 1, p. 81–90.
- [Bauhuis 2010] Bauhuis, G. J., Mulder, P., Haverkamp, E. J., Schermer, J. J., Bongers, E., Oomen, G., Köstler, W. et Strobl, G. (2010). Wafer reuse for repeated growth of III-V solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 18, numéro 3, p. 155–159.
- [Bedell 2012] Bedell, S. W., Shahrjerdi, D., Hekmatshoar, B., Fogel, K., Lauro, P. A., Ott, J. A., Sosa, N. et Sadana, D. (2012). Kerf-less removal of Si, Ge, and III-V layers by controlled spalling to enable low-cost PV technologies. *IEEE Journal of Photovoltaics*, volume 2, numéro 2, p. 141–147.
- [Bosco 2004] Bosco, N. S. et Zok, F. W. (2004). Critical interlayer thickness for transient liquid phase bonding in the Cu-Sn system. *Acta Materialia*, volume 52, numéro 10, p. 2965–2972.
- [Boucherif 2010] Boucherif, A. (2010). *Elaboration de pseudosubstrats accordables en paramètre de maille à base de Silicium mésoporeux pour l'hétéroépitaxie*. Thèse de doctorat, Université de Lyon, 174 p.
- [Boucherif 2013] Boucherif, A., Beaudin, G., Aimez, V. et Arès, R. (2013). Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use. *Applied Physics Letters*, volume 102, numéro 1, p. 011915.
- [Bremner 2016] Bremner, S., Yi, C., Almansouri, I., Ho-Baillie, A. et Green, M. (2016). Optimum band gap combinations to make best use of new photovoltaic materials. *Solar Energy*, volume 135, p. 750–757.
- [Buchmann 1982] Buchmann, P. et Houghton, A. (1982). Optical Y-junctions and S-bends formed by preferentially etched single-mode rib waveguides in InP. *Electronics Letters*, volume 18, numéro 19, p. 850–852.
- [Burger 2018] Burger, B., Kiefer, K., Kost, C., Nold, S., Philipps, S., Preu, R., Rentsch, J., Schlegl, T., Stryi-Hipp, G., Willeke, G., Wirth, H. et Warmuth, W. (2018). *Photovoltaics Report* (Rapport technique Juin 2018). Fraunhofer ISE, 45 p.
- [Cano 2017] Cano, P., Lombardero, I., Rey-Stolle, I., Johnson, A. et Hoffman, R. (2017). Multijunction solar cells incorporating group IV SiGeSn alloys. Dans *2017 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*. IEEE, p. 1–3.

- [Chelikowsky 1976] Chelikowsky, J. R. et Cohen, M. L. (1976). Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Physical Review B*, volume 14, numéro 2, p. 556–582.
- [Chen 2004] Chen, Z., He, M. I. N. et Qi, G. (2004). Morphology and Kinetic Study of the Interfacial Reaction between the Sn-3.5Ag Solder and Electroless Ni-P Metallization. *Journal of Electronic Materials*, volume 33, numéro 12, p. 1465–1472.
- [Cheng 2013] Cheng, C.-W., Shiu, K.-T., Li, N., Han, S.-J., Shi, L. et Sadana, D. K. (2013). Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics. *Nature Communications*, volume 4, numéro 1, p. 1577.
- [Chin 1988] Chin, B. H. (1988). Bromine/Methanol Polishing of <100> InP Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 135, numéro 12, p. 3120.
- [Cho 1975] Cho, A. Y. et Arthur, J. R. (1975). Molecular Beam Epitaxy. *Progress in Solid-State Chemistry*, volume 10, numéro 3, p. 157–191.
- [Choi 2014] Choi, W., Kim, C. Z., Kim, C. S., Heo, W., Joo, T., Ryu, S. Y., Kim, H., Kim, H., Kang, H. K. et Jo, S. (2014). A Repeatable Epitaxial Lift-Off Process from a Single GaAs Substrate for Low-Cost and High-Efficiency III-V Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, volume 4, numéro 16, p. 1400589.
- [Chu 2015] Chu, K., Sohn, Y. et Moon, C. (2015). A comparative study of Cu/Sn/Cu and Ni/Sn/Ni solder joints for low temperature stable transient liquid phase bonding. *Scripta Materialia*, volume 109, p. 113–117.
- [Chun 1993] Chun, Y. J., Okada, Y. et Kawabe, M. (1993). Enhanced two-dimensional growth of GaAs on InP by molecular beam epitaxy with atomic hydrogen irradiation. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 32, numéro 8A, p. L 1085–L 1087.
- [Clawson 2001] Clawson, A. (2001). Guide to references on III–V semiconductor chemical etching. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, volume 31, numéro 1-6, p. 1–438.
- [Costescu 2009] Costescu, R. M., Deneke, C., Thurmer, D. J. et Schmidt, O. G. (2009). Rolled-Up Nanotech : Illumination-Controlled Hydrofluoric Acid Etching of AlAs Sacrificial Layers. *Nanoscale Research Letters*, volume 4, numéro 12, p. 1463–1468.
- [Cotal 2009] Cotal, H., Fetzer, C., Boisvert, J., Kinsey, G., King, R., Hebert, P., Yoon, H. et Karam, N. (2009). III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, volume 2, numéro 2, p. 174.

- [Cruz-Campa 2014] Cruz-Campa, J. L., Tauke-Pedretti, A., Cederberg, J. G., Sanchez, C. A., Girard, G. R., Alford, C., Aguirre, B. A., Luna, I., Okandan, M., Nelson, J. S. et Nielson, G. N. (2014). Power maximization in III-V sub-millimeter, radial front contacted cells for thin micro-concentrators. Dans *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. IEEE, Denver, CO, USA, p. 471–475.
- [Cunningham 2011] Cunningham, S. J. et Kupnik, M. (2011). Wafer Bonding. Dans Ghodssi, R. et Lin, P., *Journal of Physics A : Mathematical and Theoretical*, chapitre 11, MEMS Reference Shelf, volume 44. Springer US, Boston, MA, p. 817–877.
- [Dai 2016] Dai, P., Lu, S., Uchida, S., Ji, L., Wu, Y., Tan, M., Bian, L. et Yang, H. (2016). Room-temperature wafer bonded InGaP/GaAs//InGaAsP/InGaAs four-junction solar cell grown by all-solid state molecular beam epitaxy. *Applied Physics Express*, volume 9, p. 016501.
- [Dallesasse 1990] Dallesasse, J. M., El-Zein, N., Holonyak, N., Hsieh, K. C., Burnham, R. D. et Dupuis, R. D. (1990). Environmental degradation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs quantum-well heterostructures. *Journal of Applied Physics*, volume 68, numéro 5, p. 2235–2238.
- [Danescu 2013] Danescu, A., Chevalier, C., Grenet, G., Regreny, P., Letartre, X. et Leclercq, J. L. (2013). Spherical curves design for micro-origami using intrinsic stress relaxation. *Applied Physics Letters*, volume 102, p. 123111.
- [De Vos 1993] De Vos, A., Landsberg, P. T., Baruch, P. et Parrott, J. E. (1993). Entropy fluxes, endoreversibility, and solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, volume 74, p. 3631.
- [DeSalvo 1992] DeSalvo, G. C., Tseng, W. F. et Comas, J. (1992). Etch Rates and Selectivities of Citric Acid/Hydrogen Peroxide on GaAs, $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$, and InP. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 139, numéro 3, p. 831.
- [Dimroth 2014] Dimroth, F., Grave, M., Beutel, P., Fiedeler, U., Karcher, C., Tibbits, T. N. D., Oliva, E., Siefert, G., Schachtner, M., Wekkeli, A., Bett, A. W., Krause, R., Piccin, M., Blanc, N., Drazek, C., Guiot, E., Ghyselen, B., Salvetat, T., Tauzin, A., Signamarcheix, T., Dobrich, A., Hannappel, T. et Schwarzborg, K. (2014). Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 22, p. 277–282.

- [Dimroth 2016] Dimroth, F., Tibbits, T. N. D., Niemeyer, M., Predan, F., Beutel, P., Karcher, C., Oliva, E., Siefer, G., Lackner, D., Fus-Kailuweit, P., Bett, A. W., Krause, R., Drazek, C., Guiot, E., Wasselin, J., Tauzin, A. et Signamarcheix, T. (2016). Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, volume 6, numéro 1, p. 343–349.
- [Dixon 1990] Dixon, R. H. et Goodhew, P. J. (1990). On the origin of misfit dislocations in InGaAs/GaAs strained layers. *Journal of Applied Physics*, volume 68, numéro 7, p. 3163–3168.
- [Dong 1998] Dong, L., Schnitker, J., Smith, R. W. et Srolovitz, D. J. (1998). Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films : A molecular dynamics simulation study. *Journal of Applied Physics*, volume 83, numéro 1, p. 217–227.
- [Drouot 1996] Drouot, V., Gendry, M., Letartre, X., Tardy, J., Viktorovitch, P., Hollinger, G., Ambri, M. et Pitaval, M. (1996). Design and growth Investigations of Strained In_xGa_{1-x}As/InAlAs/InP Heterostructures for High Electron Mobility Transistor Application. *IEEE Transactions on Electron Devices*, volume 43, numéro 9, p. 1326–1335.
- [Espinet-González 2015] Espinet-González, P., Rey-Stolle, I., Ochoa, M., Algora, C., García, I. et Barrigón, E. (2015). Analysis of perimeter recombination in the sub-cells of GaInP/GaAs/Ge triple-junction solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 23, numéro 7, p. 874–882.
- [Fan 2016] Fan, D., Lee, K. et Forrest, S. R. (2016). Flexible Thin-Film InGaAs Photodiode Focal Plane Array. *ACS Photonics*, volume 3, numéro 4, p. 670–676.
- [Fidaner 2014] Fidaner, O., Suarez, F. A., Wiemer, M., Sabnis, V. A., Asano, T., Itou, A., Inoue, D., Hayashi, N., Arase, H., Matsushita, A. et Nakagawa, T. (2014). High efficiency micro solar cells integrated with lens array. *Applied Physics Letters*, volume 104, numéro 10, p. 103902.
- [Foxon 1973] Foxon, C. T., Harvey, J. A. et Joyce, B. A. (1973). The evaporation of GaAs under equilibrium and non-equilibrium conditions using a modulated beam technique. *J. Phys. Chem Solids*, volume 34, p. 1693–1701.
- [France 2015] France, R. M., Geisz, J. F., Garcia, I., Steiner, M. A., McMahon, W. E., Friedman, D. J., Moriarty, T. E., Osterwald, C., Ward, J. S., Duda, A., Young, M. et Olavarria, W. J. (2015). Design flexibility of ultra-high efficiency 4-junction inverted metamorphic solar cells. Dans *IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. IEEE, p. 1–3.

- [Freund 1990] Freund, L. B. (1990). A criterion for arrest of a threading dislocation in a strained epitaxial layer due to an interface misfit dislocation in its path. *Journal of Applied Physics*, volume 68, p. 2073.
- [Fthenakis 2012] Fthenakis, V. M. et Kim, H. C. (2012). Life cycle assessment of high-concentration photovoltaic systems. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 21, numéro 3, p. 379–388.
- [Galazka 2014] Galazka, K., Populoh, S., Sagarna, L., Karvonen, L., Xie, W., Beni, A., Schmutz, P. et Weidenkaff, A. (2014). Phase formation, stability, and oxidation in (Ti, Zr, Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Physica Status Solidi A*, volume 211, numéro 6, p. 1259–1266.
- [Gannon 1974] Gannon, J. J. et Nuese, C. J. (1974). A Chemical Etchant for the Selective Removal of GaAs Through SiO₂ Masks. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 121, numéro 9, p. 1215.
- [Geisz 2013] Geisz, J. F., Steiner, M. A., García, I., Kurtz, S. R. et Friedman, D. J. (2013). Enhanced external radiative efficiency for 20.8% efficient single-junction GaInP solar cells. *Applied Physics Letters*, volume 103, numéro 4, p. 041118.
- [Gendry 1992a] Gendry, M., Drouot, V., Santinelli, C. et Hollinger, G. (1992a). Critical thicknesses of highly strained InGaAs layers grown on InP by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, volume 60, numéro 18, p. 2249–2251.
- [Gendry 1992b] Gendry, M., Drouot, V., Santinelli, C., Hollinger, G., Miossi, C. et Pitaval, M. (1992b). Growth modes and relaxation mechanisms of strained InGaAs layers grown on InP(001). *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, volume 10, numéro 4, p. 1829.
- [Gendry 1995a] Gendry, M. et Hollinger, G. (1995a). Differences in relaxation mechanisms of compressive and tensile strained InGaAs layers grown on InP. Dans *Semiconductor Heteroepitaxy. Growth, Characterization and Device Applications*. World Scientific, Singapore, p. 572–581.
- [Gendry 1995b] Gendry, M., Porte, L., Hollinger, G., Loubet, J. L., Miossi, C. et Pitaval, M. (1995b). Evidence for inhomogeneous growth rates in partially relaxed InGaAs/InP heterostructures. *Journal of Applied Physics*, volume 78, numéro 5, p. 3138–3143.
- [Geum 2016] Geum, D.-m., Park, M.-s., Lim, J. Y., Yang, H.-d., Song, J. D., Kim, C. Z., Yoon, E., Kim, S. et Choi, W. J. (2016). Ultra-high-throughput Production of III-

- V/Si Wafer for Electronic and Photonic Applications. *Scientific Reports*, volume 6, p. 20610.
- [Goorsky 2018] Goorsky, M. S., Schjølberg-Henriksen, K., Beekley, B., Bai, T., Mani, K., Ambhore, P., Bajwa, A., Malik, N. et Iyer, S. S. (2018). Characterization of interfacial morphology of low temperature, low pressure Au–Au thermocompression bonding. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 57, numéro 2S1, p. 02BC03.
- [Green 2002] Green, M. A. (2002). Photovoltaic principles. *Physica E*, volume 14, p. 11–17.
- [Gueymard 2004] Gueymard, C. A. (2004). The sun’s total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. *Solar Energy*, volume 76, numéro 4, p. 423–453.
- [Guth 2010] Guth, K., Siepe, D., Görlich, J., Torwesten, H., Roth, R., Hille, F. et Umbach, F. (2010). New assembly and interconnects beyond sintering methods. Dans *Power Conversion Intelligence Motion*. PCIM, Nuremberg, Germany, p. 232–237.
- [Hall 2000] Hall, E., Huntington, A., Naone, R. L. et Kroemer, H. (2000). Increased Lateral Oxidation Rates of AlInAs on InP using Short-Period Superlattices. *Journal of Electronic Materials*, volume 29, numéro 9, p. 1100–1104.
- [Helmers 2014] Helmers, H., Bett, A. W., Parisi, J. et Agert, C. (2014). Modeling of concentrating photovoltaic and thermal systems. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 22, numéro 4, p. 427–439.
- [Henry 1980] Henry, C. H. (1980). Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*, volume 51, p. 4494.
- [Heyn 2015] Heyn, C. et Jesson, D. E. (2015). Congruent evaporation temperature of molecular beam epitaxy grown GaAs (001) determined by local droplet etching. *Applied Physics Letters*, volume 107, p. 161601.
- [Hirst 2010] Hirst, L. C. et Ekins-daukes, N. J. (2010). Fundamental losses in solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 19, numéro 2010, p. 286–293.
- [Hollinger 1993] Hollinger, G., Besland, M. P., Gallet, D. et Gendry, M. (1993). Preparation of InP surface for epitaxial growth and regrowth. Dans *Materials Research Society Symposium Processing*, volume 315. Mat. Res. Soc. Symp., p. 139–149.
- [Homier 2012] Homier, R., Jaouad, A., Turala, A., Valdivia, C. E., Masson, D., Wallace, S. G., Fafard, S., Ares, R. et Aimez, V. (2012). Antireflection Coating Design

- for Triple-Junction III-V/Ge High-Efficiency Solar Cells Using Low Absorption PECVD Silicon Nitride. *IEEE Journal of Photovoltaics*, volume 2, numéro 3, p. 393–397.
- [Houghton 1994] Houghton, D. C., Davies, M. et Dion, M. (1994). Design criteria for structurally stable, highly strained multiple quantum well devices. *Applied Physics Letters*, volume 64, numéro 4, p. 505–507.
- [Houghton 1990] Houghton, D. C., Perovic, D. D., Baribeau, J. et Weatherly, G. C. (1990). Misfit strain relaxation in $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ heterostructures : The structural stability of buried strained layers and strained-layer superlattices. *Journal of Applied Physics*, volume 67, numéro 4, p. 1850.
- [Hwang 1995] Hwang, D. M. (1995). Strain relaxation in lattice-mismatched epitaxy. *Materials Chemistry and Physics*, volume 40, numéro 4, p. 291–297.
- [Hwang 1991] Hwang, D. M., Schwarz, S. A., Ravi, T. S., Bhat, R. et Chen, C. Y. (1991). Strained-layer relaxation in fcc structures via the generation of partial dislocations. *Physical Review Letters*, volume 66, numéro 6, p. 739–742.
- [Ito 2006] Ito, N., Sato, Y., Song, P. K., Kaijio, A., Inoue, K. et Shigesato, Y. (2006). Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films. *Thin Solid Films*, volume 496, numéro 1, p. 99–103.
- [Jang 2009] Jang, H.-J., Kim, R.-H., Kwon, H.-S., Kim, T. S., Cho, K. C., Choi, J. S., Heo, T. Y. et Lee, J. H. (2009). Study on corrosion resistance of gas cylinder materials in HF, HCl and HBr environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, volume 44, numéro 6, p. 445–452.
- [Jeong 2008] Jeong, Y., Shindo, M., Akabori, M. et Suzuki, T.-k. (2008). Epitaxial Lift-Off of InGaAs/InAlAs Metamorphic High Electron Mobility Heterostructures and Their van der Waals Bonding on AlN Ceramic Substrates. *Applied Physics Express*, volume 1, p. 021201.
- [Kanjanchuchai 2013] Kanjanachuchai, S. et Euaruksakul, C. (2013). Self-running Ga droplets on GaAs (111)A and (111)B surfaces. *ACS Applied Materials and Interfaces*, volume 5, numéro 16, p. 7709–7713.
- [Kayes 2011] Kayes, B. M., Nie, H., Twist, R., Spruytte, S. G., Reinhardt, F., Kizilyalli, I. C. et Higashi, G. S. (2011). 27.6% Conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. Dans *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE, p. 4–8.

- [Keavney 1990] Keavney, C., Haven, V. et Vernon, S. (1990). Emitter structures in MOCVD InP solar cells. Dans *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. IEEE, p. 141–144.
- [Kim 2017a] Kim, H., Ahn, S.-Y., Kim, S., Ryu, G., Kyhm, J. H., Lee, K. W., Park, J. H. et Choi, W. J. (2017a). InAs/GaAs quantum dot infrared photodetector on a Si substrate by means of metal wafer bonding and epitaxial lift-off. *Optics Express*, volume 25, numéro 15, p. 17562.
- [Kim 1999] Kim, H., Gilmore, C. M., Piqué, A., Horwitz, J. S., Mattoussi, H., Murata, H., Kafafi, Z. H. et Chrisey, D. B. (1999). Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, volume 86, numéro 11, p. 6451–6461.
- [Kim 2016] Kim, J., Hwang, J., Song, K., Kim, N., Shin, J. C. et Lee, J. (2016). Ultra-thin flexible GaAs photovoltaics in vertical forms printed on metal surfaces without interlayer adhesives. *Applied Physics Letters*, volume 108, numéro 25, p. 253101.
- [Kim 2017b] Kim, S., Geum, D.-M., Park, M.-S., Kim, H.-s., Song, J. D. et Choi, W. J. (2017b). Fabrication of high-quality GaAs-based photodetector arrays on Si. *Applied Physics Letters*, volume 110, numéro 15, p. 153505.
- [Kim 2017c] Kim, S. K., Shim, J.-P., Geum, D.-M., Kim, C. Z., Kim, H.-S., Song, J. D., Choi, S.-J., Kim, D. H., Choi, W. J., Kim, H.-J., Kim, D. M. et Kim, S. (2017c). Fabrication of InGaAs-on-Insulator Substrates Using Direct Wafer-Bonding and Epitaxial Lift-Off Techniques. *IEEE Transactions on Electron Devices*, volume 64, numéro 9, p. 3601–3608.
- [King 2010] King, R. R., Bhusari, D., Boca, A., Larrabee, D., Liu, X.-Q., Hong, W., Fetzer, C. M., Law, D. C. et Karam, N. H. (2010). Band gap-voltage offset and energy production in next-generation multijunction solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 19, numéro 7, p. 797–812.
- [King 2012] King, R. R., Bhusari, D., Larrabee, D., Liu, X.-Q., Rehder, E., Edmondson, K., Cotal, H., Jones, R. K., Ermer, J. H., Fetzer, C. M., Law, D. C. et Karam, N. H. (2012). Solar cell generations over 40% efficiency. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 20, numéro 6, p. 801–815.
- [King 2007] King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Sherif, R. A. et Karam, N. H. (2007). 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*, volume 90, p. 183516.

- [Klootwijk 2004] Klootwijk, J. et Timmering, C. (2004). Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs. Dans *Proceedings of the 2004 International Conference on Microelectronic Test Structures (IEEE Cat. No.04CH37516)*, volume 17. IEEE, p. 247–252.
- [Konagai 1978] Konagai, M., Sugimoto, M. et Takahashi, K. (1978). High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology. *Journal of Crystal Growth*, volume 45, p. 277–280.
- [Koteswara Rao 2000] Koteswara Rao, K. S. R., Katayama, T., Yokoyama, S. et Hirose, M. (2000). Optimum Atomic Spacing for AlAs Etching in GaAs Epitaxial Lift-Off Technology. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 39 Part 2, numéro 5B, p. L457–L459.
- [Kovarik 2009] Kovarik, L., Unocic, R. R., Li, J., Sarosi, P., Shen, C., Wang, Y. et Mills, M. J. (2009). Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys. *Progress in Materials Science*, volume 54, numéro 6, p. 839–873.
- [Krawczyk 1996] Krawczyk, S. K., Gendry, M., Klingelhöfer, C., Venet, T., Buchheit, M., Blanchet, R. et Hollinger, G. (1996). Application of spectrally resolved scanning photoluminescence to assess relaxation processes of InGaAs and InAlAs layers strained in compression and tension. *Materials Science and Engineering B*, volume 42, numéro 1-3, p. 146–152.
- [Kumar 2007] Kumar, P., Kanakaraju, S. et Devoe, D. L. (2007). Sacrificial etching of Al_xGa_{1-x}As for III-V MEMS surface micromachining. *Applied Physics A*, volume 88, numéro 4, p. 711–714.
- [Lee 2009] Lee, D. Y. et Chung, C. W. (2009). Etch characteristics of indium zinc oxide thin films in a C₂F₆/Ar plasma. *Thin Solid Films*, volume 518, p. 372–377.
- [Lee 2010] Lee, K., Shiu, K.-T., Zimmerman, J. D., Renshaw, C. K. et Forrest, S. R. (2010). Multiple growths of epitaxial lift-off solar cells from a single InP substrate. *Applied Physics Letters*, volume 97, numéro 10, p. 101107.
- [Lee 2014] Lee, K., Zimmerman, J. D., Hughes, T. W. et Forrest, S. R. (2014). Non-Destructive Wafer Recycling for Low-Cost Thin-Film Flexible Optoelectronics. *Advanced Functional Materials*, volume 24, numéro 27, p. 4284–4291.
- [Lee 2012] Lee, K., Zimmerman, J. D., Xiao, X., Sun, K. et Forrest, S. R. (2012). Reuse of GaAs substrates for epitaxial lift-off by employing protection layers. *Journal of Applied Physics*, volume 111, numéro 3, p. 033527.

- [Lee 2015] Lee, Y., Park, K., Kang, S., Yeo, C., Kim, J., Kang, E., Song, Y. et Lee, Y. (2015). Fabrication and analysis of thin-film GaAs solar cell on flexible thermoplastic substrate using a low-pressure cold-welding. *Current Applied Physics*, volume 15, numéro 11, p. 1312–1317.
- [Lis 2016] Lis, A., Kenel, C. et Leinenbach, C. (2016). Characteristics of Reactive Ni₃Sn₄ Formation and Growth in Ni-Sn Interlayer Systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, volume 47, numéro 6, p. 2596–2608.
- [Liu 2012] Liu, N., Moumanis, K., Blais, S. et Dubowski, J. J. (2012). XPS study of InP/InGaAs/InGaAsP microstructures irradiated with ArF laser in air and deionized water. Dans Träger, F., Dubowski, J. J. et Geohegan, D. B., *Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials IX, Proc. of SPIE*, volume 8245. SPIE, p. 82450E.
- [Losurdo 2009] Losurdo, M., Giangregorio, M. M., Lisco, F., Capezzuto, P., Bruno, G., Wolter, S. D., Angelo, M. et Brown, A. (2009). InAs (100) Surfaces Cleaning by an As-Free Low-Temperature 100 C Treatment. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 156, numéro 4, p. H263–H267.
- [Lu 2018] Lu, Q.-H. et Zheng, F. (2018). Polyimides for Electronic Applications. Dans *Advanced Polyimide Materials*. Elsevier, p. 195–255.
- [Maeda 1997] Maeda, J.-i., Sasaki, Y., Dietz, N., Shibahara, K., Yokoyama, S., Miyazaki, S. et Hirose, M. (1997). High-Rate GaAs Epitaxial Lift-Off Technique for Optoelectronic Integrated Circuits. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 36 Part 1, numéro 3B, p. 1554–1557.
- [Marauska 2013] Maraуска, S., Claus, M., Lisec, T. et Wagner, B. (2013). Low temperature transient liquid phase bonding of Au/Sn and Cu/Sn electroplated material systems for MEMS wafer-level packaging. *Microsystem Technologies*, volume 19, numéro 8, p. 1119–1130.
- [Massies 1986] Massies, J., Turco, F. et Contour, J.-P. (1986). A Chemical Etching Process to Obtain Clean InP {001} Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 25 Part 2, numéro 8, p. L664–L667.
- [Mathews 2013] Mathews, I., O’Mahony, D., Gocalinska, A., Pelucchi, E., Thomas, K., Morrison, A. P. et Corbett, B. (2013). InAlAs and InGaAs solar cell development for use in monolithic triple-junction solar cells with improved spectrum splitting. Dans *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. EUPVSEC*, p. 356–360.

- [Mathews 2015] Mathews, I., O'Mahony, D., Thomas, K., Pelucchi, E., Corbett, B. et Morrison, A. P. (2015). Adhesive bonding for mechanically stacked solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 23, numéro 9, p. 1080–1090.
- [Matsumae 2018] Matsumae, T., Kurashima, Y., Umezawa, H., Mokuno, Y. et Takagi, H. (2018). Room-temperature bonding of single-crystal diamond and Si using Au/Au atomic diffusion bonding in atmospheric air. *Microelectronic Engineering*, volume 195, p. 68–73.
- [Matthews 1974] Matthews, W. et Blakeslee, A. E. (1974). Defects in epitaxial multilayers. *Journal of Crystal Growth*, volume 27, p. 118–125.
- [MatWeb 2017] MatWeb (2017). Celanese CoolPoly® D5108 Thermally Conductive Polyphenylene Sulfide. www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=9f4bd73410284bcd9b2979b493847bc4.
- [Meitl 2006] Meitl, M. A., Zhu, Z.-t., Kumar, V., Lee, K. J., Feng, X., Huang, Y. Y., Adesida, I., Nuzzo, R. G. et Rogers, J. A. (2006). Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nature Materials*, volume 5, p. 33–38.
- [Mieda 2015] Mieda, E., Maeda, T., Miyata, N., Yasuda, T., Kurashima, Y., Maeda, A., Takagi, H., Aoki, T., Yamamoto, T., Ichikawa, O., Osada, T., Hata, M., Ogawa, A., Kikuchi, T. et Kunii, Y. (2015). Wafer-scale layer transfer of GaAs and Ge onto Si wafers using patterned epitaxial lift-off. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 54, numéro 3, p. 036505.
- [Mizuno 2016] Mizuno, H., Makita, K., Sugaya, T., Oshima, R., Hozumi, Y., Takato, H. et Matsubara, K. (2016). Palladium nanoparticle array-mediated semiconductor bonding that enables high-efficiency multi-junction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 55, numéro 2, p. 025001.
- [Moon 2016] Moon, S., Kim, K., Kim, Y., Heo, J. et Lee, J. (2016). Highly efficient single-junction GaAs thin-film solar cell on flexible substrate. *Scientific Reports*, volume 6, p. 30107.
- [MTI Corporation 2018] MTI Corporation (2018). Crystals Substrates. www.mtixtl.com/crystalssubstratesa-z.aspx.
- [Muscat 2015] Muscat, A. J. (2015). Reaction Mechanisms on Binary III-V Semiconductor Surfaces During Etching, Passivation, and Deposition. *ECS Transactions*, volume 69, numéro 8, p. 217–226.

- [Natali 2000] Natali, M., De Salvador, D., Berti, M., Drigo, A. V., Lazzarini, L., Salviati, G., Rossetto, G. et Torzo, G. (2000). Crack formation in tensile InGaAs/InP layers. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, volume 18, numéro 5, p. 2527.
- [Ni 2017] Ni, Y., Yu, S., Jiang, H. et He, L. (2017). The shape of telephone cord blisters. *Nature Communications*, volume 8, p. 14138.
- [Nishimura 2010] Nishimura, A., Hayashi, Y., Tanaka, K., Hirota, M., Kato, S., Ito, M., Araki, K. et Hu, E. J. (2010). Life cycle assessment and evaluation of energy pay-back time on high-concentration photovoltaic power generation system. *Applied Energy*, volume 87, numéro 9, p. 2797–2807.
- [Norman 2018] Norman, R., Siskavich, B., Fafard, S., Bechou, L., Ares, R., Aimez, V. et Frechette, L. G. (2018). Trough-Lens-Cone optics with microcell arrays : High efficiency at low cost. Dans *AIP Conference Proceedings, 14th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems*. AIP, p. 090006.
- [Notten 1991] Notten, P., van de Meerakker, J. et Kelly, J. (1991). *Etching of III-V semiconductors : an electrochemical approach*. Elsevier Advanced Technology, Oxford, 349 p.
- [O’Callaghan 2017] O’Callaghan, J., Loi, R., Mura, E. E., Roycroft, B., Trindade, A. J., Thomas, K., Gocalinska, A., Pelucchi, E., Zhang, J., Roelkens, G., Bower, C. A. et Corbett, B. (2017). Comparison of InGaAs and InAlAs sacrificial layers for release of InP-based devices. *Optical Materials Express*, volume 7, numéro 12, p. 4408.
- [Ochoa 2018] Ochoa, M., I. García, Rey-Stolle, I. et Algora, C. (2018). Lowering Perimeter Recombination Losses in Micro-Concentrator Solar Cells : A Simulation Study. Dans *CPV14*. AIP, Puertollano, Spain, p. 252.
- [Ohnoki 1998] Ohnoki, N., Koyama, F. et Iga, K. (1998). Superlattice AlAs/AlInAs-oxide current aperture for long wavelength InP-based vertical-cavity surface-emitting laser structure. *Applied Physics Letters*, volume 73, numéro 22, p. 3262–3264.
- [O’Reilly 1989] O’Reilly, E. P. (1989). Valence band engineering in strained-layer structures. *Semiconductor Science and Technology*, volume 4, numéro 3, p. 121–137.
- [Osborne 2002] Osborne, P. E., Icenhour, A. S. et Del Cul, G. D. (2002). *Hydrofluoric Acid Corrosion Study of High-Alloy Materials* (Rapport technique). Oak Ridge National Laboratory - Nuclear Science and Technology Division, 20 p.

- [Park 2005] Park, G.-S., Kim, Y.-K., Paek, K.-K., Kim, J.-S., Lee, J.-H. et Ju, B.-K. (2005). Low-Temperature Silicon Wafer-Scale Thermocompression Bonding Using Electroplated Gold Layers in Hermetic Packaging. *Electrochemical and Solid-State Letters*, volume 8, numéro 12, p. G330.
- [Passenberg 1997] Passenberg, W. et Schlaak, W. (1997). Surface preparation for molecular beam epitaxy-regrowth on metalorganic vapour phase epitaxy grown InP and InGaAsP layers. *Journal of Crystal Growth*, volume 173, numéro 3-4, p. 266–270.
- [Pearton 1993] Pearton, S. J. (1993). Dry surface cleaning of plasma-etched high electron mobility transistors. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, volume 11, numéro 3, p. 546.
- [Peharz 2005] Peharz, G. et Dimroth, F. (2005). Energy payback time of the high-concentration PV system FLATCON®. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 13, numéro 7, p. 627–634.
- [Philipp 1963] Philipp, H. R. et Ehrenreich, H. (1963). Optical Properties of Semiconductors. *Physical Review*, volume 129, numéro 4, p. 1550.
- [Philipps 2015] Philipps, S. P., Bett, A. W., Horowitz, K. et Kurtz, S. (2015). *Current Status of Concentrator Photovoltaic (CPV) Technology* (Rapport technique). National Renewable Energy Laboratory - Fraunhofer ISE, 1–25 p.
- [Polman 2012] Polman, A. et Atwater, H. A. (2012). Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. *Nature Materials*, volume 11, numéro 3, p. 174–177.
- [Ponchet 1993] Ponchet, A., Rocher, A., Emery, J. Y., Starck, C. et Goldstein, L. (1993). Lateral modulations in zero-net-strained GaInAsP multilayers grown by gas source molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, volume 74, numéro 6, p. 3778–3782.
- [Predel 1998] Predel, B. (1998). Ni-Sn (Nickel-Tin). Dans Madelung, O., *Ni-Np – Pt-Zr*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, p. 1–4.
- [Pryor 2005] Pryor, C. E. et Pistol, M. E. (2005). Band-edge diagrams for strained III-V semiconductor quantum wells, wires, and dots. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, volume 72, numéro 20, p. 1–11.
- [Ramos 2007] Ramos, R., Cunge, G., Pelissier, B. et Joubert, O. (2007). Cleaning aluminum fluoride coatings from plasma reactor walls in SiCl₄/Cl₂ plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, volume 16, numéro 4, p. 711–715.

- [Rau 2014] Rau, U. et Kirchartz, T. (2014). On the thermodynamics of light trapping in solar cells. *Nature Materials*, volume 13, numéro 2, p. 103–104.
- [Regreny 1997] Regreny, P. (1997). *Préparation et évaluation de substrats d'InP adaptés à différents type d'épitaixie*. Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 225 p.
- [Rei Vilar 2005] Rei Vilar, M., El Beghdadi, J., Debontridder, F., Artzi, R., Naaman, R., Ferrara, A. M. et Do Rego, A. M. B. (2005). Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces. *Surface and Interface Analysis*, volume 37, numéro 8, p. 673–682.
- [Richard 2015] Richard, O., Volatier, M., Darnon, M., Jaouad, A., Bouzazi, B., Arès, R., Fafard, S. et Aimez, V. (2015). Through cell vias contacts for multijunction solar cells. Dans *AIP Conference Proceedings, 11th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems*. AIP, p. 060003.
- [Roucka 2016] Roucka, R., Clark, A., Wilson, T., Thomas, T., Fuhrer, M., Ekins-Daukes, N. J., Johnson, A., Hoffman, R. et Begarney, D. (2016). 3J solar cells comprising a lattice matched epitaxial SiGeSn subcell. Dans *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, volume 2016-Novem. IEEE, p. 2362–2365.
- [Sabnis 2012] Sabnis, V., Yuen, H. et Wiemer, M. (2012). High-efficiency multijunction solar cells employing dilute nitrides. Dans *AIP Conference Proceedings, 8th International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems*, volume 1477. AIP, p. 14–19.
- [Saghaei 2015] Saghaei, J., Fallahzadeh, A. et Saghaei, T. (2015). ITO-free organic solar cells using highly conductive phenol-treated PEDOT :PSS anodes. *Organic Electronics*, volume 24, p. 188–194.
- [Salviati 2002] Salviati, G., Ferrari, C., Lazzarini, L., Nasi, L., Drigo, A., Berti, M., De Salvador, D., Natali, M. et Mazzer, M. (2002). Structural characterization of InGaAs/InP heterostructures grown under compressive and tensile stress. *Applied Surface Science*, volume 188, numéro 1-2, p. 36–48.
- [Sauer 1992] Sauer, N. J. (1992). A Selective Etch for InAlAs over InGaAs and for Different InGaAlAs Quaternaries. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 139, numéro 1, p. L10.
- [Schermer 2000] Schermer, J. J., Bauhuis, G. J., Mulder, P., Meulemeesters, W. J., Haverkamp, E., Voncken, M. M. a. J. et Larsen, P. K. (2000). High rate epitaxial lift-off of InGaP films from GaAs substrates. *Applied Physics Letters*, volume 76, numéro 15, p. 2131–2133.

- [Schimper 2006] Schimper, H. J., Kollonitsch, Z., Möller, K., Seidel, U., Bloeck, U., Schwarzburg, K., Willig, F. et Hannappel, T. (2006). Material studies regarding InP-based high-efficiency solar cells. *Journal of Crystal Growth*, volume 287, numéro 2, p. 642–646.
- [Schulte 2017] Schulte, K. L., France, R. M. et Geisz, J. F. (2017). Highly Transparent Compositionally Graded Buffers for New Metamorphic Multijunction Solar Cell Designs. *IEEE Journal of Photovoltaics*, volume 7, numéro 1, p. 347–353.
- [Schumacher 1989] Schumacher, H., Gmitter, T., Leblanc, H., Bhat, R., Yablonovitch, E. et Koza, M. (1989). High-speed InP/GaInAs photodiode on sapphire substrate. *Electronics Letters*, volume 25, numéro 24, p. 1653.
- [Sharp 2012] Sharp (2012). Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 43.5%. www.sharp-world.com/corporate/news/120531.html.
- [Shchukin 2004] Shchukin, V. A., Ledentsov, N. N. et Bimberg, D. (2004). *Epitaxy of Nanostructures*. NanoScience and Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 88 p.
- [Sheng 2015] Sheng, X., Yun, M. H., Zhang, C., Al-Okaily, A. M., Masouraki, M., Shen, L., Wang, S., Wilson, W. L., Kim, J. Y., Ferreira, P., Li, X., Yablonovitch, E. et Rogers, J. A. (2015). Device Architectures for Enhanced Photon Recycling in Thin-Film Multijunction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, volume 5, numéro 1, p. 1400919.
- [Shockley 1961] Shockley, W. et Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, volume 32, numéro 3, p. 510–519.
- [Smeenk 2012] Smeenk, N. J., Engel, J., Mulder, P., Bauhuis, G. J., Bissels, G. M. M. W., Schermer, J. J., Vlieg, E. et Kelly, J. J. (2012). Arsenic Formation on GaAs during Etching in HF Solutions : Relevance for the Epitaxial Lift-Off Process. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, volume 2, numéro 3, p. P58–P65.
- [Smith 2013] Smith, D. J., Aoki, T., Furdyna, J. K., Liu, X., McCartney, M. R. et Zhang, Y.-H. (2013). Atomic-scale characterization of (mostly zincblende) compound semiconductor heterostructures. *Journal of Physics : Conference Series*, volume 471, p. 012005.

- [Sorianoello 2013] Sorianoello, V., Colace, L., Maragliano, C., Fulgoni, D., Nash, L. et As-santo, G. (2013). Germanium-on-Glass solar cells : fabrication and characteriza-tion. *Optical Materials Express*, volume 3, numéro 2, p. 216.
- [Spirina 2018] Spirina, A. A., Nastovjak, A. G. et Shwartz, N. L. (2018). Influence of GaAs substrate properties on the congruent evaporation temperature. *Journal of Physics : Conference Series*, volume 993, p. 012011.
- [Stach 2000] Stach, E. A., Schwarz, K. W., Hull, R., Ross, F. M. et Tromp, R. M. (2000). New Mechanism for Dislocation Blocking in Strained Layer Epitaxial Growth. *Physical Review Letters*, volume 84, numéro 5, p. 947.
- [Stano 1987] Stano, A. (1987). Chemical Etching Characteristics of InGaAs/InP and In-AlAs/InP Heterostructures. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 134, numéro 2, p. 448.
- [Sun 2005] Sun, Y., Liu, Z., Machuca, F., Pianetta, P. et Spicer, W. E. (2005). Optimi-zed cleaning method for producing device quality InP(100) surfaces. *Journal of Applied Physics*, volume 97, numéro 12, p. 124902.
- [Taklo 2004] Taklo, M. M. V., Storås, P., Schjølberg-Henriksen, K., Hasting, H. K. et Jakobsen, H. (2004). Strong, high-yield and low-temperature thermocompression silicon wafer-level bonding with gold. *Journal of Micromechanics and Microengi-neering*, volume 14, numéro 7, p. 884–890.
- [Tanabe 2006] Tanabe, K., Fontcuberta i Morral, A., Atwater, H. A., Aiken, D. J. et Wanlass, M. W. (2006). Direct-bonded GaAs/InGaAs tandem solar cell. *Applied Physics Letters*, volume 89, numéro 10, p. 2004–2007.
- [Tatavarti 2010] Tatavarti, R., Wibowo, A., Martin, G., Tuminello, F., Youtsey, C., Hillier, G., Pan, N., Wanlass, M. et Romero, M. (2010). InGaP/GaAs/InGaAs inverted metamorphic (IMM) solar cells on 4" epitaxial lifted off (ELO) wafers. Dans *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE, p. 2125–002128.
- [Timò 2018] Timò, G., Abagnale, G., Armani, N., Calicchio, M. et Schineller, B. (2018). MOVPE SiGeSn development for the next generation four junction solar cells. Dans *AIP Conference Proceedings, 14th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems*. AIP, p. 040011.
- [Tsau 2002] Tsau, C. H., Spearing, S. M., Schmidt, M. A. et Member, S. (2002). Fabrica-tion of Wafer-Level Thermocompression Bonds. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 11, numéro 6, p. 641–647.

- [Tsuchiya 1994] Tsuchiya, T., Taniwatari, T., Komori, M., Tsuneta, R. et Kakibayashi, H. (1994). Comparison of relaxation process of compressive and tensile strains in ingaas lattice-mismatched layers on inp substrates. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 33, numéro 1R, p. 230.
- [van Dorp 2013] van Dorp, D. H., Cuypers, D., Arnauts, S., Moussa, A., Rodriguez, L. et De Gendt, S. (2013). Wet Chemical Etching of InP for Cleaning Applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, volume 2, numéro 4, p. 190–194.
- [van Niftrik 2007] van Niftrik, a. T. J., Schermer, J. J., Bauhuis, G. J., Mulder, P., Larsen, P. K. et Kelly, J. J. (2007). A Diffusion and Reaction Related Model of the Epitaxial Lift-Off Process. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 154, numéro 11, p. D629–D635.
- [van Niftrik 2008] van Niftrik, a. T. J., Schermer, J. J., Bauhuis, G. J., Mulder, P., Larsen, P. K., van Setten, M. J., Attema, J. J., Tan, N. C. G. et Kelly, J. J. (2008). HF Species and Dissolved Oxygen on the Epitaxial Lift-Off Process of GaAs Using AlAsP Release Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 155, numéro 1, p. D35–D39.
- [Victoria 2012] Victoria, M., Domínguez, C., Antón, I. et Sala, G. (2012). Antireflective coatings for multijunction solar cells under wide-angle ray bundles. *Optics Express*, volume 20, numéro 7, p. 8136.
- [Voncken 2002] Voncken, M. M. A. J., Schermer, J. J., Maduro, G., Bauhuis, G. J., Mulder, P. et Larsen, P. K. (2002). Influence of radius of curvature on the lateral etch rate of the weight induced epitaxial lift-off process. *Materials Science and Engineering B*, volume 95, numéro 3, p. 242–248.
- [Voncken 2004] Voncken, M. M. A. J., Schermer, J. J., van Niftrik, a. T. J., Bauhuis, G. J., Mulder, P., Larsen, P. K., Peters, T. P. J., de Bruin, B., Klaassen, A. et Kelly, J. J. (2004). Etching AlAs with HF for Epitaxial Lift-Off Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 151, numéro 5, p. G347–G352.
- [Wagner 1993] Wagner, G. et Paufler, P. (1993). Nucleation of dislocations and twins within heteroepitaxial In_{1-x}Ga_xAs layers grown on (001) InP under tensile stress conditions. *Physica Status Solidi A*, volume 138, numéro 2, p. 389–402.
- [Wang 2014] Wang, C. H., Doornbos, G., Astromskas, G., Vellianitis, G., Oxland, R., Holland, M. C., Huang, M. L., Lin, C. H., Hsieh, C. H., Chang, Y. S., Lee, T. L., Chen, Y. Y., Ramvall, P., Lind, E., Hsu, W. C., Wernersson, L.-E., Droopad, R., Passlack, M. et Diaz, C. H. (2014). High-k dielectrics on (100) and (110) n-InAs :

- Physical and electrical characterizations. *AIP Advances*, volume 4, numéro 4, p. 047108.
- [Ward 2016] Ward, J. S., Remo, T., Horowitz, K., Woodhouse, M., Sopori, B., VanSant, K. et Basore, P. (2016). Techno-economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for III-V solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 24, numéro 9, p. 1284–1292.
- [Ward 2014] Ward, T., Sánchez, A. M., Tang, M., Wu, J., Liu, H., Dunstan, D. J. et Beanland, R. (2014). Design rules for dislocation filters. *Journal of Applied Physics*, volume 116, p. 063508.
- [Wetzelaer 2015] Wetzelaer, G.-j. A. H., Scheepers, M., Sempere, A. M., Momblona, C., Ávila, J. et Bolink, H. J. (2015). Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, volume 27, numéro 11, p. 1837–1841.
- [Wu 2014] Wu, F.-L., Ou, S.-L., Horng, R.-H. et Kao, Y.-C. (2014). Improvement in separation rate of epitaxial lift-off by hydrophilic solvent for GaAs solar cell applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, volume 122, p. 233–240.
- [Wurfel 2002] Wurfel, P. (2002). Thermodynamic limitations to solar energy conversion. *Physica E*, volume 14, p. 18–26.
- [Yablonovitch 1987] Yablonovitch, E., Gmitter, T., Harbison, J. P. et Bhat, R. (1987). Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films. *Applied Physics Letters*, volume 51, numéro 26, p. 2222–2224.
- [Yeh 1985] Yeh, J. et Lindau, I. (1985). Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters : $1 < Z < 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volume 32, numéro 1, p. 1–155.
- [Yoon 2010] Yoon, J., Jo, S., Chun, I. S., Jung, I., Kim, H.-s., Meitl, M., Menard, E., Li, X., Coleman, J. J., Paik, U. et Rogers, J. A. (2010). GaAs photovoltaics and optoelectronics using releasable multilayer epitaxial assemblies. *Nature*, volume 465, numéro 7296, p. 329–333.
- [Yoon 2013] Yoon, S. W., Glover, M. D. et Shiozaki, K. (2013). Nickel-tin transient liquid phase bonding toward high-temperature operational power electronics in electrified vehicles. *IEEE Transactions on Power Electronics*, volume 28, numéro 5, p. 2448–2456.

- [Yoshikawa 2017] Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H. et Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, volume 2, numéro 5, p. 17032.
- [Youtsey 2012] Youtsey, C., Adams, J., Chan, R., Elarde, V., Hillier, G., Osowski, M., McCallum, D., Miyamoto, H., Pan, N., Stender, C., Tatavarti, R., Tuminello, F., Wibowo, A. et Devices, M. (2012). Epitaxial Lift-Off of Large-Area GaAs Thin-Film Multi-Junction Solar Cells. Dans *CS MANTECH Conference*. CS MANTECH, Boston, Massachusetts, USA, p. 4–7.
- [Zou 2012] Zou, Y., Lin, H., Ogbuu, O., Li, L., Danto, S., Novak, S., Novak, J., Musgraves, J. D., Richardson, K. et Hu, J. (2012). Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated As₂Se₃ chalcogenide glass films. *Optical Materials Express*, volume 2, numéro 12, p. 1723.

Résumé

Cette thèse de doctorat traite de la mise en œuvre du procédé de soulèvement épitaxial (ou ELO pour epitaxial lift-off) à partir d'un substrat d'InP permettant le détachement des couches actives et le recyclage du substrat afin de rendre économiquement compétitive la fabrication de cellules solaires multi-jonctions pour le photovoltaïque concentré. Ce procédé, qui consiste à sous-graver sélectivement une couche sacrificielle comprise entre le substrat et les couches actives, est bien connu et maîtrisé sur un substrat de GaAs avec l'utilisation d'une couche sacrificielle d'AlAs d'épaisseur voisine de 5 nm, ce qui n'est pas possible sur un substrat d'InP en raison du fort désaccord de maille cristalline existant entre l'AlAs et l'InP. Pour l'adapter à un substrat d'InP, le développement d'une couche sacrificielle spécifique basée sur un super-réseau AlAs/InAlAs a été réalisé, ce qui permet de contourner les problématiques liées au désaccord de maille et à la croissance de matériaux contraints. Après optimisation des conditions de croissance de ce super-réseau, les épaisseurs atteintes et donc les vitesses de sous-gravure obtenues en utilisant ce type de couche sacrificielle ont satisfait aux exigences du procédé ELO. Ensuite, le report et le soulèvement de structures actives de cellules solaires InGaAs en couches minces cristallines ont été développés. Les cellules solaires ainsi fabriquées ont montré des performances semblables à celles réalisées par épitaxie standard sur un substrat d'InP, voire meilleures sous concentration en raison d'effets de confinement optique. Finalement, le recyclage du substrat d'InP réalisé avec un procédé utilisant seulement deux étapes de nettoyage par voies chimiques humides, a permis de produire des surfaces d'InP de qualité suffisante pour réaliser une reprise d'épitaxie satisfaisante.

Mots-clés : Cellule solaire, Semiconducteurs III-V, InP, Epitaxial lift-off, Super-réseau contraint, Sous-gravure, Couche mince cristalline, Épitaxie

Abstract

This PhD thesis deals with the implementation of the epitaxial lift-off (ELO) process from an InP substrate allowing the detachment of active layers and the substrate recycling. The final target is to realize multi-junction solar cells in an economically competitive way for concentrated photovoltaic. The ELO process consists in the under-etching of a sacrificial layer inserted between the substrate and the active layers. It is well known and mastered on a GaAs substrate with the use of a sacrificial layer of AlAs with a thickness of about 5 nm. Such a layer is not usable on an InP substrate due to the high lattice mismatch between AlAs and InP. In order to adapt the ELO process to an InP substrate, this work aimed to develop a specific sacrificial layer based on an AlAs/InAlAs superlattice. Thus, it is possible to circumvent problems related to the lattice mismatch and to the strained layer growth. After optimization of growth conditions of this superlattice, using this type of sacrificial layer, we achieve a sufficient thickness and therefore a sufficient under-etching rate in order to meet the requirements of the ELO process. Then, the transfer and lift-off of thin crystalline film based InGaAs solar cells have been developed. This kind of solar cells showed performances similar to those obtained with a standard epitaxial growth on an InP substrate, or even better under concentration due to optical confinement effects. Finally, the recycling of the InP substrate carried out by a process using only two wet chemical cleaning steps made it possible to produce InP surfaces of sufficient quality to achieve a promising second epitaxial growth.

Keywords : Solar cell, III-V semiconductors, InP, Epitaxial lift-off, Strained superlattice, Under-etching, Thin crystalline film, Epitaxy